

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX À BASE DE  
SILICIUM POUR LA FABRICATION D'ANODES DE PILE LITHIUM-ION

MÉMOIRE  
PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR  
DOMINIC LEBLANC

JUIN 2014

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## REMERCIEMENTS

À mon directeur de recherche Daniel Bélanger, professeur de chimie à l'UQAM, pour son enseignement, sa générosité et sa rigueur scientifique;

À mon directeur scientifique Karim Zaghib, directeur – Conversion et stockage d'énergie à l'IREQ, pour sa vision scientifique éclairée, sa générosité et sa confiance en mes capacités;

À mon superviseur en milieu pratique Abdelbast Guerfi, chercheur à l'IREQ, pour son encadrement et ses nombreux conseils techniques;

À mes parents, André et Pauline, pour leur support et leurs encouragements;

À ma conjointe, Julie, pour son amour, sa compréhension et sa patience;

À mes enfants, Alexis et Corinne, pour leur joie de vivre, leur curiosité et leurs idées farfelus.

Je vous dis à tous un GROS merci... Dominic.

## TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	xiv
RÉSUMÉ.....	xvii
INTRODUCTION.....	1
0.1 Institut de recherche d'Hydro-Québec .....	1
0.2 Bref historique des travaux d'Hydro-Québec sur les batteries .....	2
0.3 Objectif du travail .....	3
CHAPITRE I	
BREF HISTORIQUE SUR LES VÉHICULES ÉLECTRIQUES .....	5
1.1 L'origine et la disparition de la voiture électrique .....	5
1.2 Le retour de la voiture électrique .....	8
1.3 Le compromis du moment: la voiture hybride.....	9
1.4 Une tendance qui atteint sa masse critique .....	11
CHAPITRE II	
STOCKAGE D'ÉNERGIE POUR LES VÉHICULES ÉLECTRIQUES.....	12
2.1 Diagramme de Ragone.....	12
2.1.1 Les condensateurs « classiques » .....	13
2.1.2 Les supercondensateurs .....	15
2.1.3 Les piles électrochimiques (batteries).....	17
2.1.4 Les piles à combustible.....	20
2.2 Caractéristiques des batteries pour applications automobiles.....	21
CHAPITRE III	
THÉORIE DES PILES LI-ION .....	23
3.1 Principe de fonctionnement de la pile Li-ion.....	24
3.2 Matériaux d'intercalation pour cathode .....	25



3.3	Matériaux d'intercalation pour anode .....	29
3.3.1	Graphite .....	29
3.3.2	Nano-titanates .....	30
3.3.3	Alliages métalliques de lithium .....	31
3.4	Batteries d'énergie et de puissance .....	32
3.5	Augmentation de la densité d'énergie des piles Li-ion .....	33
3.5.1	Augmentation du potentiel de la cathode .....	34
3.5.2	Augmentation de la capacité de stockage .....	34
3.5.3	Possibilité d'augmentation de la densité d'énergie.....	35

#### CHAPITRE IV

	LE SILICIUM COMME MATÉRIAU D'ANODE .....	38
4.1	Synthèse du silicium par le procédé carbothermique.....	39
4.2	Synthèse du silicium de grade électronique par le procédé Siemens.....	42
4.3	Diagramme d'équilibre binaire Li-Si .....	44
4.3.1	Calcul de la capacité théorique de stockage .....	45
4.3.2	Potentiel d'électrode vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$ .....	46
4.3.3	Calcul de l'expansion volumique .....	46
4.4	Stratégies pour la fabrication d'une anode de silicium .....	48
4.4.1	Nanoparticules de silicium.....	48
4.4.2	Matériaux composites à base de silicium.....	49
4.4.3	Nanofilaments de silicium .....	55
4.4.4	Film mince de silicium .....	56
4.5	Critères à rencontrer pour la sélection d'une anode à base de silicium .....	57

#### CHAPITRE V

	MÉTHODES DE SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX D'ANODE.....	58
5.1	Synthèse des nanopoudres par broyage mécanique .....	59
5.1.1	Broyage à sec (Dry milling).....	60
5.1.2	Broyage humide (Wet milling) .....	64
5.2	Atomisation de poudre .....	65
5.3	Photodécomposition du silane .....	65
5.4	Mise en forme de poudres par plasma induit .....	67
5.4.1	Sphéroïdisation de poudres par plasma induit .....	68

5.4.2 Synthèse de nanomatériaux par plasma induit.....	69
5.5 Méthodes de mise en forme envisagées.....	72
CHAPITRE VI	
CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE.....	74
6.1 Diffraction des rayons-X.....	74
6.1.1 Loi de Bragg .....	74
6.1.2 Réseaux de Bravais.....	75
6.1.3 Indices de Miller .....	76
6.1.4 Méthode de poudres.....	76
6.2 Caractérisation de la granulométrie d'une poudre .....	78
6.2.1 Tamisage mécanique.....	78
6.2.2 Diffraction laser .....	79
6.2.3 Analyse d'images par microscopie électronique .....	80
6.2.4 Méthode Brunauer-Emmett-Teller .....	83
6.2.5 Équation de Scherrer.....	86
6.3 Évaluation électrochimique des matériaux de batterie.....	88
6.3.1 Fabrication d'une demi-pile.....	89
6.3.2 Cyclage galvanostatique .....	94
6.3.3 Balancement d'une pile Li-ion .....	99
CHAPITRE VII	
ÉVALUATION DU SILICIUM COMME MATÉRIAU D'ANODE .....	100
7.1 Caractérisation des matériaux de silicium étudiés .....	100
7.1.1 Silicium métallurgique pulvérisé au broyeur à disques et anneaux oscillants..	100
7.1.2 Silicium pulvérisé au broyeur à attrition Pulvis.....	103
7.1.3 Silicium pulvérisé au broyeur à jets.....	104
7.1.4 Broyage humide au Netzsch .....	105
7.1.5 Photodécomposition au laser .....	106
7.1.6 Synthèse au plasma induit.....	107
7.2 Évaluation électrochimique en demi-pile.....	109
7.3 Étude de la dégradation en cyclage par MEB <i>in situ</i> .....	112
7.4 Montage d'une pile Li-ion $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Si}$ .....	115
7.4.1 Cyclage d'une demi-pile Si/Li.....	115

7.4.2 Cyclage d'une demi-pile $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Li}$ .....	115
7.4.3 Balancement et cyclage d'une pile Li-ion $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Li}$ .....	116
CONCLUSION .....	118
APPENDICE A	
CALCUL DU DIFFRACTOGRAMME-X DU SILICIUM .....	121
BIBLIOGRAPHIE .....	131

## LISTE DES FIGURES

Figure	Page
0.1 Institut de recherche d'Hydro-Québec à Varennes .....	2
1.1 Voiture électrique la « Jamais contente » .....	5
1.2 Invention du premier moteur-roue par Ferdinand Porsche .....	6
1.3 Voiture hybride la « Toujours contente » présentée à l'exposition universelle de 1900 par Lohner et Porsche .....	6
1.4 Évolution du prix du baril de pétrole brut.....	7
1.5 General Motors EV1 (1996-1999).....	8
1.6 Tesla Motors Roadster (2009-2012) .....	9
1.7 Les deux composantes de la charge de puissance : les composantes continue et dynamique.....	10
1.8 Toyota Prius (1997-présent) .....	10
2.1 Diagramme de Ragone de différents modes de stockage de l'énergie électrique comparé au moteur à combustion .....	13
2.2 Principe de fonctionnement d'un condensateur .....	14
2.3 Schéma d'un condensateur plat et calcul de sa capacité électrique .....	14
2.4 Courbe théorique de charge/décharge d'un condensateur .....	15
2.5 Principe de fonctionnement d'un supercondensateur à double couche .....	16
2.6 Principe de fonctionnement d'une pile électrochimique (pile de Daniell).....	17
2.7 Courbe théorique de charge/décharge d'une pile électrochimique .....	18
2.8 Comparaison des différentes technologies de piles électrochimiques secondaires...	19
2.9 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible .....	20

2.10	Automobile hybride Chevrolet Volt incendiée à cause d'un mal fonctionnement de la batterie après un test d'impact.....	22
3.1	Formation d'une dendrite à la surface de l'anode de lithium.....	23
3.2	Schéma d'une pile rechargeable au lithium métallique .....	24
3.3	Schéma d'une pile rechargeable Li-ion .....	24
3.4	Matériaux d'intercalation du lithium .....	26
3.5	Structure olivine du $\text{LiFePO}_4$ .....	27
3.6	Schéma représentant le déplacement de l'interface $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ par la diffusion des ions lithium dans une particule de $\text{FePO}_4$ .....	28
3.7	Courbe charge/décharge du $\text{LiFePO}_4$ .....	28
3.8	Structure cristalline du graphite .....	29
3.9	Capacité spécifique de stockage du lithium d'une sélection d'éléments métallique	31
3.10	Schéma de la densité d'états et du niveau d'énergie de Fermi pour la spinelle $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .....	34
3.11	Mesure de la capacité en décharge (C/24) d'une pile lithium-ion commerciale de format 18650 de capacité nominale de 1100 mAh .....	35
3.12	Effet d'un changement d'anode sur la capacité de la pile.....	37
4.1	Morceau de silicium.....	38
4.2	Procédé de fabrication du silicium.....	39
4.3	Ajout de matières premières dans le four à arc .....	40
4.4	Drainage du silicium liquide produit dans le four à arc .....	40
4.5	Coulée du silicium liquide dans des moules de fonte .....	40
4.6	Morceaux de silicium métallurgique.....	41
4.7	Prix annuel moyen du silicium métallique 1960-2010 .....	41
4.8	Réacteur Siemens pour déposition de vapeur chimique .....	42
4.9	Silicium polycristallin 9N obtenu dans un réacteur Siemens.....	43
4.10	Prix « spot » du polysilicium de grade photovoltaïque.....	44
4.11	Structure diamant du silicium .....	44
4.12	Diagramme de phase binaire Li-Si .....	45

4.13	Lithiation électrochimique du silicium à 450°C (noir) et température ambiante (rouge et vert).....	46
4.14	Expansion volumique durant la lithiation du silicium .....	47
4.15	Nanoparticules de silicium synthétisées par « laser-induced silane gas reaction » ..	48
4.16	Broyeur SPEX et plat de broyage en carbure de tungstène .....	50
4.17	Fusion du silicium dans un four à induction de 200 kW équipé d'un creuset de graphite .....	50
4.18	Taille de grains du ferrosilicium 75% obtenu à différentes vitesses de solidification : [gauche] 0.21°C/min , [droite] 1170°C/min .....	52
4.19	Espacement des grains primaires de silicium vs. vitesse de trempe de différents alliages de silicium.....	52
4.20	Image TEM d'un échantillon de SiO <sub>x</sub> recuit à 1300°C durant 1 heure.....	53
4.21	Stabilité de la capacité de différents échantillons de SiO <sub>x</sub> en cyclage .....	54
4.22	Diagramme ternaire Si-O-C montrant les échantillons analysés .....	55
4.23	Schéma de synthèse des nonafilaments de silicium.....	55
4.24	Schéma du concept d'une anode formée de nanofilaments de silicium.....	56
4.25	Fissuration d'un film de silicium amorphe de 250 nm après le premier cycle charge/décharge .....	56
5.1	Effet du diamètre sur la fracturation des particules de silicium durant la lithiation .	58
5.2	Broyeur à disques et anneaux oscillants en carbure de tungstène (Fritsch).....	60
5.3	Distribution granulométrique de silicium après 300 secondes de broyage.....	61
5.4	Principe de fonctionnement du broyeur à jets (Hosokawa) .....	61
5.5	Broyeur à jets AFG 100 / 50 ATP (Hosokawa).....	62
5.6	Broyeur de type Pulvis (Hosokawa) .....	62
5.7	Image MEB de silicium broyé à l'aide du système Pulvis 250.....	63
5.8	Distribution de la taille des particules de silicium .....	63
5.9	Distribution log-normale de la taille des particules de silicium.....	64
5.10	Système broyage par voie humide LabStar (Netzsch) .....	64
5.11	Schéma de système d'atomisation de métal liquide à l'eau [gauche] ou au gaz [droite] .....	65



5.12	Schéma de la cellule de synthèse de la poudre par photodécomposition au laser ....	66
5.13	Micrographie TEM d'une poudre produite par photodécomposition du silane .....	66
5.14	Synthèse de nanopoudre au plasma .....	67
5.15	Système d'induction plasma de 60 kW (Tekna) utilisé pour la synthèse de nanopoudres .....	68
5.16	Procédé de sphéroïdisation d'une poudre de WC .....	69
5.17	Procédé de synthèse de nanopoudres .....	69
5.18	Enthalpie du silicium selon sa température .....	70
5.19	Nanopoudre de silicium produite par plasma induit .....	71
6.1	Diffractions (a) constructive et (b) destructive des rayons-X .....	75
6.2	Les 14 réseaux cristallins définis par Bravais .....	75
6.3	Exemples de plans cristallins avec leurs indices de Miller pour le réseau cubique ..	76
6.4	Schéma d'un diffractomètre de poudres .....	76
6.5	Diffractomètre $\theta$ - $\theta$ de modèle D8 ADVANCE (Bruker) .....	77
6.6	Diffractogramme-X du silicium métallurgique après broyage .....	77
6.7	Tamiseuse (RO-TAP) .....	79
6.8	Schéma d'un granulomètre laser .....	80
6.9	Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons-X « EDS » (à dispersion d'énergie) .....	81
6.10	Microscope électronique à balayage, modèle S-4700 (Hitachi) .....	81
6.11	Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission (TEM) .....	82
6.12	Image TEM de la couche de passivation de $\text{SiO}_x$ de 2 nm d'épaisseur en surface du silicium .....	82
6.13	Formation d'une monocouche à la surface du solide .....	83
6.14	Analyseur de surface spécifique BET (Quantachrome) .....	84
6.15	Classification des isothermes d'adsorption physique .....	84
6.16	Détermination des paramètres C et $V_m$ .....	85
6.17	Schéma des cristallites dans une particule de poudre .....	86
6.18	Effet de la taille des cristallites sur la largeur du pic de diffraction-X .....	87

6.19	Schéma de construction d'une pile-bouton.....	88
6.20	Phénomènes de conduction dans une demi-pile durant la charge.....	89
6.21	Préparation de la dispersion du mélange composite [gauche] et média de céramique utilisé pour le brassage au mélangeur à rouleaux [droite] .....	90
6.22	Méthode « doctor blade » avec gabarit d'épaisseur.....	91
6.23	Épandage du mélange .....	91
6.24	Séchage .....	91
6.25	Espèces chimiques constituant le solvant de l'électrolyte organique utilisé.....	92
6.26	Hexafluorophosphate de lithium (LiPF <sub>6</sub> ).....	92
6.27	Micrographie d'un séparateur Celgard 3501 .....	93
6.28	Montage de pile-bouton en boîte à gants .....	93
6.29	Potentiostat/Galvanostat VMP3 (Bio-Logic).....	94
6.30	Schéma du mode de cyclage galvanostatique (EC Lab).....	94
6.31	Courbe charge/décharge du LiFePO <sub>4</sub> en mode galvanostatique à un courant C/2 entre 2.0 et 4.0 volts (poids actif : 4.05 mg) .....	95
6.32	Cyclage de formation du silicium issu de la synthèse au plasma induit à un courant de C/24 (96.1 µA) entre 5 mV et 1.0 V (poids actif : 0.549 mg) .....	96
6.33	Cyclage de stabilité du silicium issu de la synthèse au plasma induit à un courant de C/6 (0.402 mA) entre 5 mV et 1.0 V (poids actif : 0.549 mg) .....	98
6.34	Stabilité de la capacité du silicium issu de la synthèse au plasma induit à un courant de C/6.....	98
6.35	Mesure de la capacité surfacique (mAh/cm <sup>2</sup> ) de l'anode (graphite) et de la cathode (LiFePO <sub>4</sub> ) d'une pile commerciale par un cyclage de formation (C/24).....	99
7.1	Silicium de grade métallurgique obtenu à l'aide du broyeur à disques et anneaux oscillants.....	101
7.2	Spectre EDS des particules identifiées à la figure 7.1 .....	101
7.3	Évolution du d <sub>50</sub> en fonction du temps de broyage [gauche] et teneur en oxygène en fonction du d <sub>50</sub> [droite] .....	102
7.4	Poudre de silicium broyée à sec au Pulvis .....	103
7.5	Diffractogramme-X du silicium broyé au Pulvis.....	104
7.6	Images MEB de la poudre de silicium broyée au « jet mill » (Hosokawa).....	104



7.7	Silicium broyé avec système Netzsch dans l'IPA durant 24 heures .....	105
7.8	Diffractogramme-X du silicium broyé au Netzsch pour évaluer la taille des cristallites par la méthode de Scherrer (cristallites : 19 nm) .....	106
7.9	Silicium nanométrique obtenu par photodécomposition au laser (Aldrich) .....	106
7.10	Silicium nanométrique obtenu par plasma induit (Tekna) .....	107
7.11	Zone analysée par EDS sur un aggloméré de particules sphériques synthétisées au plasma induit .....	108
7.12	Spectre EDS de la zone montrée à la figure 7.11 montrant l'absence d'impuretés métalliques (seulement Si et O) .....	108
7.13	Silicium nanométrique obtenu par plasma induit (cristallites : 34 nm) .....	109
7.14	Cyclages de stabilité effectués sur les matériaux d'anode à base de silicium (C/6) .....	110
7.15	Cyclage de formation sur deux électrodes composites de silicium (C/24) .....	111
7.16	Schéma du montage de la demi-pile .....	112
7.17	Montage expérimental pour l'étude de l'anode de silicium par MEB <i>in situ</i> .....	113
7.18	Observations MEB du cyclage <i>in situ</i> de particules sphériques de silicium (faible grossissement) .....	113
7.19	Observations MEB du cyclage <i>in situ</i> de particules sphériques de silicium (fort grossissement) .....	114
7.20	Fissuration de l'anode de silicium durant la phase de délithiation du silicium .....	114
7.21	Schéma du mécanisme de dégradation .....	115
7.22	Calcul du balancement de la pile lithium-ion $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Si}$ à partir des cyclages de formation des demi-piles .....	116
7.23	Cyclage galvanostatique de formation d'une pile-bouton Li-ion $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Si}$ .....	117
7.24	Cyclage de stabilité en décharge d'une pile-bouton Li-ion $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Si}$ .....	117
8.1	Influence du FEC sur les performances de l'anode de silicium .....	119
8.2	Influence du polymère PFFOMB sur les performances de l'anode de silicium .....	120
A.1	Facteur de diffraction atomique du silicium .....	126
A.2	Facteur de polarisation de Lorentz .....	127
A.3	Diffractogramme théorique du silicium et indexation des plans (hkl) .....	128

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2.1 Calcul du potentiel électrochimique de la pile de Daniell .....	18
2.2 Différents systèmes de piles secondaires (rechargeables) .....	19
3.1 Matériaux d'intercalation pour cathode.....	25
3.2 Matériaux d'intercalation pour anode.....	32
3.3 Batteries d'énergie et de puissance d'Hydro-Québec .....	33
3.4 Calcul du volume de matériel actif dans une pile de format 18650 ayant une anode de graphite .....	36
3.5 Calcul du volume de matériel actif dans une pile de format 18650 ayant une anode de silicium .....	36
4.1 Données de structure cristalline du système Li-Si .....	47
4.2 Coefficients de ségrégation déterminés par le procédé de cristallisation Czochralski .....	51
6.1 Tamis standards U.S. ....	79
A.1 Règles d'extinction pour la diffraction des rayons-X pour le réseau cubique.....	125
A.2 Facteurs de multiplicité pour le système cubique .....	127
A.3 Calcul des intensités théoriques pour le silicium .....	130

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ACEEE	American Council for an Energy-Efficient Economy
ACEP	Accumulateur électrolyte polymère
AFP	Agence France-Presse
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Méthode Brunauer-Emmett-Teller
BSE	Électrons rétrodiffusés
CMC	Carboxymethylcellulose sodique
DEC	Carbonate de diéthyle
EC	Carbonate d'éthylène
EDS	Détecteur de rayons-X à dispersion d'énergie
EG	Silicium de grade électronique
ENH	Électrode normale à hydrogène
EV	Véhicule complètement électrique
FEC	Carbonate de fluoroéthylène
FL	Facteur de polarisation de Lorentz
HEBM	Broyage à billes haute énergie
HEV	Véhicule électrique hybride
ICP	Torche à plasma couplé par induction
IPA	Alcool isopropylique

IREQ	Institut de recherche d'Hydro-Québec
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KERS	Kinetic Energy Recovery System
LCO	Oxyde de cobalt lithié (ou $\text{LiCoO}_2$ )
LECO	Analyseurs élémentaires inorganiques (oxygène)
LFP	Phosphate de fer lithié (ou $\text{LiFePO}_4$ )
LiTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium
LMN	Oxyde de manganèse nickel lithié (ou $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ )
LMO	Oxyde de manganèse lithié (ou $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )
LTO	Titanate de lithium (ou $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )
MEB	Microscope électronique à balayage
NG	Graphite naturel (ou $\text{C}_6$ )
NHTSA	National Highway Traffic Safety Administration
NiMH	Nickel hydrure métallique
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
NYMEX	New York Mercantile Exchange
PEM	Pile à membrane échangeuse de protons
PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
PHEV	Véhicule hybride rechargeable
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVG	Silicium de grade photovoltaïque
SEI	Interface solide-électrolyte
SPE	Électrolyte polymère solide
STEM	Microscope électronique à balayage par transmission

TEM	Microscope électronique à transmission
UQAM	Université du Québec à Montréal
USDOE	United States Department of Energy
USGS	United States Geological Survey
VC	Carbonate de vinylène
VGCF	Vapor grown carbon fiber
WTI	West Texas Intermediate
XRD	Diffraction de rayons-X

## RÉSUMÉ

L'autonomie autorisée par une batterie lithium-ion traditionnelle dépend de la quantité d'ions de lithium que peut accepter l'anode de graphite. Le silicium offre une capacité nettement supérieure à celle du carbone, mais résiste mal aux cycles de charge et de décharge. L'anode à base de silicium subit une expansion volumique importante durant l'insertion d'ions lithium, un changement d'état qui conduit rapidement à sa dégradation. Le but de ce projet est de concevoir des anodes à base de silicium permettant l'obtention de batteries au lithium à haute densité d'énergie. La principale difficulté consiste à trouver une solution permettant de faire fonctionner l'anode de silicium sur un grand nombre de cycles de charge/décharge avec une faible perte de capacité.

L'utilisation de nanoparticules de silicium a permis de constater une nette amélioration dans la résistance du silicium à la fissuration au microscope électronique à balayage *in situ*. Cependant, le seul fait de diminuer la grosseur des particules de silicium à une taille nanométrique n'améliore pas significativement les performances de l'anode de silicium.

Le silicium est sujet au phénomène de perte de capacité irréversible initiale à cause de la passivation de sa surface par l'oxygène de l'air. De plus, les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer et se fusionner durant leur lithiation. Des teneurs élevées en oxygène semblent avoir un effet bénéfique sur la stabilité de l'anode de silicium en cyclage. Il semble que la couche de passivation (SEI) joue un rôle critique sur la rétention de la capacité de l'anode de silicium soit en protégeant la surface des particules, soit en aidant à conserver l'intégrité de l'électrode composite.

**MOTS-CLÉS :** pile électrochimique, lithium-ion, anode, silicium.

## INTRODUCTION

Avec son plan d'action 2011-2020 sur les véhicules électriques, le gouvernement du Québec vise à ce que, dans un avenir prochain, le véhicule électrique occupe une place importante dans le système de transport terrestre québécois. De concert avec le gouvernement du Québec, Hydro-Québec a dévoilé dans son Plan stratégique 2009-2013 qu'elle entend oeuvrer au développement de technologies, d'infrastructures et d'initiatives commerciales qui contribueront à l'électrification des transports terrestres.

Le plan d'action d'Hydro-Québec en matière d'électrification des transports terrestres comporte quatre pôles :

1. Soutien financier au développement d'infrastructures électriques pour les transports collectifs;
2. Développement et commercialisation de technologies de pointe;
3. Essais sur route et en interface avec le réseau électrique;
4. Planification de l'infrastructure de soutien pour la recharge des véhicules.

Par leurs travaux sur les matériaux avancés, les chercheurs de l'Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ) travaillent au développement de technologies de pointe sur les nouveaux matériaux pour les batteries.

### 0.1 Institut de recherche d'Hydro-Québec

L'Institut de recherche d'Hydro-Québec (figure 0.1), aussi connu sous l'acronyme IREQ, est un centre de recherche fondé par Hydro-Québec en 1967. Établi à Varennes, sur la rive sud de Montréal, il se spécialise dans les domaines de la haute tension, de la mécanique et de la thermomécanique, de la simulation de réseaux, de l'étalonnage, de la chimie des matériaux et de l'efficacité énergétique.



L'Institut de recherche regroupe 500 personnes : des scientifiques, des techniciens, des ingénieurs et du personnel de toutes spécialités qui unissent leurs expertises et leurs énergies pour soutenir Hydro-Québec dans toutes les facettes de ses activités, de la production de l'électricité jusqu'à sa consommation.



**Figure 0.1** Institut de recherche d'Hydro-Québec à Varennes

L'IREQ a développé de solides expertises dans le domaine des matériaux de batterie destinés à la technologie lithium-ion. Plus écologiques, ces matériaux présentent des avantages remarquables au chapitre de la sécurité et de la performance.

## 0.2 Bref historique des travaux d'Hydro-Québec sur les batteries

Depuis près de 30 ans, l'IREQ travaille au développement de matériaux de batteries. En 1991, les négociations entre l'IREQ et la firme japonaise Yuasa a aboutit à un partenariat pour fonder une firme du nom d'ACEP (pour Accumulateur, Électrolyte Polymère). La pile constituée d'une anode au lithium métallique (Li), d'un électrolyte solide polymère (le poly(oxyde d'éthylène), ou PEO) contenant un sel de lithium (le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium, ou LiTFSI) et d'une cathode à base d'oxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) fut brevetée (Duval et Giguère 1994).



Argo-Tech Production a été fondée en 1994 par Hydro-Québec (puis Avestor et actuellement Bathium, [www.bathium.com](http://www.bathium.com)), son mandat est de poursuivre le développement et la commercialisation de la batterie au lithium-métal-polymère à électrolyte solide (ACEP).

En 1995, Hydro-Québec prend connaissance des recherches récentes de Goodenough, de l'Université du Texas, sur un nouveau composé : le phosphate de fer lithié ( $\text{LiFePO}_4$  ou LFP). Goodenough est connu comme le co-inventeur du composé d'insertion  $\text{LiCoO}_2$  (Goodenough et Mizushima 1981) responsable de la commercialisation de la technologie Li-ion par Sony en 1991. On pense pouvoir mettre au point une nouvelle cathode révolutionnaire et non-toxique grâce à ce produit. Hydro-Québec achète donc une licence d'utilisation exclusive pour ce matériel (Goodenough et al. 1999).

Des recherches subséquentes sur le  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) ont permis de mettre au point le procédé de fabrication et ont donné naissance, en 1999, à une deuxième famille de brevets sur le recouvrement carboné du LFP (Armand et al. 2000). Phostech Lithium ([www.phostechlithium.com](http://www.phostechlithium.com)) a été la première entreprise à commercialiser ce nouveau produit en 2004.

Présentement, Hydro-Québec travaille toujours au développement de nouveaux matériaux pour les batteries. Les trois principaux objectifs sont : (1) l'amélioration de la performance, (2) la réduction des coûts et (3) l'augmentation de la sécurité. Les travaux sur les matériaux avancés concernent, notamment la purification du graphite, l'utilisation des liquides ioniques comme électrolyte, le lithium métallique, le LFP et les nanotitanates.

### 0.3 Objectif du travail

Il existe de nombreux problèmes technologiques à résoudre avant que le véhicule électrique ne surclasse le véhicule à essence. Son principal problème est sa faible autonomie qui conduit à l'immobilisation du véhicule dès que sa batterie est déchargée.

L'autonomie autorisée par une batterie lithium-ion traditionnelle dépend, en partie, de la quantité d'ions de lithium que peut accepter l'anode de graphite. Le silicium offre une capacité nettement supérieure à celle du carbone, mais résiste mal aux cycles de charge et de décharge. L'anode à base de silicium subit une expansion volumique importante durant

l'insertion d'ions lithium (320%) (Fauteux et Koksbang 1993), un changement d'état qui conduit rapidement à sa dégradation.

Le but de ce projet est de concevoir des anodes à base de silicium permettant l'obtention de batteries au lithium à haute densité d'énergie. La principale difficulté consiste à trouver une solution permettant de faire fonctionner l'anode de silicium sur un grand nombre de cycles de charge/décharge avec une faible perte de capacité.

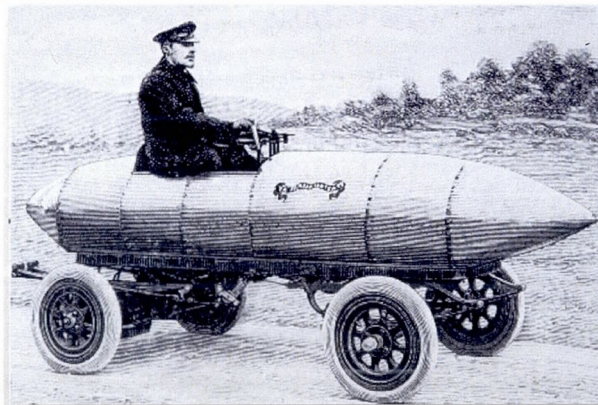
Ce projet de recherche est d'une grande importance pour Hydro-Québec car elle est au coeur de sa stratégie d'électrification des transports, améliorant ainsi les performances de sa batterie à haute densité d'énergie indispensable à l'automobile électrique de demain.

## CHAPITRE I

### BREF HISTORIQUE SUR LES VÉHICULES ÉLECTRIQUES

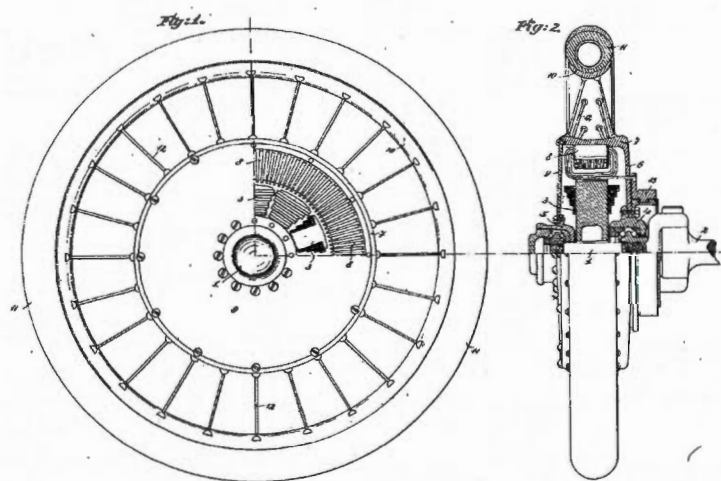
#### 1.1 L'origine et la disparition de la voiture électrique

L'apparition de la motorisation électrique remonte au commencement de l'ère automobile. Les performances de ce type de motorisation furent très vite convaincantes : le 29 avril 1899, le seuil symbolique des 100 km/h fut ainsi franchi près de Paris. Le record de vitesse de 105.8 km/h fut atteint par une voiture électrique baptisée la « Jamais contente » (figure 1.1). Elle était équipée de deux moteurs de 25 kW, possédait une autonomie de 85 km et était alimentée par des batteries au plomb (fournissant près de 200 V, 125 A) pour un poids de 1450 kg (Ehsani et al. 2009).



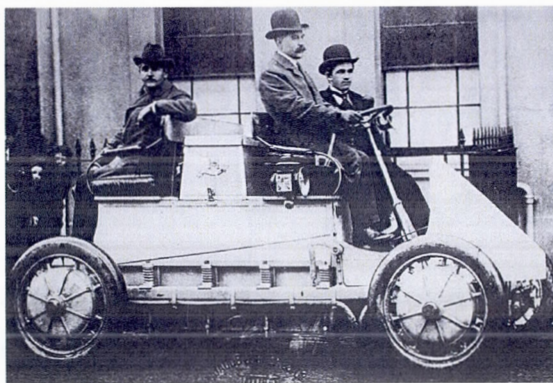
**Figure 1.1** Voiture électrique la « Jamais contente » (Armand et Tarascon 2008)

À la même époque, Ferdinand Porsche déposa un brevet de motorisation électrique (Porsche 1900) dont la spécificité était d'être incorporée aux moyeux de roues (figure 1.2).



**Figure 1.2** Invention du premier moteur-roue par Ferdinand Porsche (Porsche 1900)

Une collaboration entre Porsche et le constructeur automobile viennois Jacob Lohner mena à la production d'un modèle qui se distinguait de ceux déjà existants par le fait qu'il associait motorisation électrique et thermique (figure 1.3). En effet, le principe de ce nouveau moteur consistait à alimenter les quatre moteurs électriques au moyen d'une batterie rechargée par une dynamo, laquelle était associée à un moteur thermique. La première voiture hybride série était née. (Chan 2007)



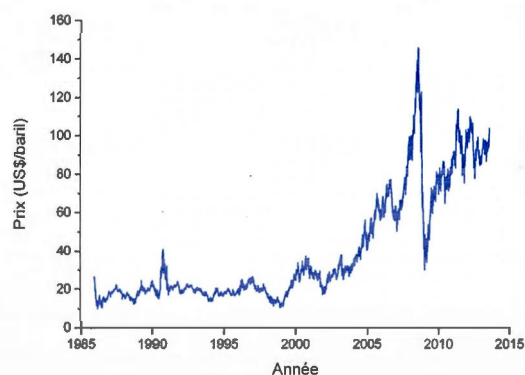
**Figure 1.3** Voiture hybride la « Toujours contente » présentée à l'exposition universelle de 1900 par Lohner et Porsche (Missbauer 2011)



Cela étant, la faible autonomie des voitures électriques, ainsi que leur masse importante, ne leur permit pas de s'imposer face aux moteurs thermiques. Le contexte de l'époque favorisa davantage l'évolution et le déploiement du moteur thermique. Le pétrole était à cette époque une énergie abondante et abordable. De plus, le faible parc de véhicules roulants, malgré ses importantes émissions polluantes, ne présentait pas un réel danger pour l'homme et l'environnement. Un siècle plus tard, le parc automobile mondial est devenu gigantesque, se stabilisant dans les pays industrialisés mais explosant dans les pays émergents (Chine, Inde, etc.) (Wang et al. 2011).

L'utilisation du pétrole comme ressource énergétique n'est pourtant pas sans poser certains problèmes comme la dépendance énergétique à une ressource limitée provoquant des impacts géopolitiques importants et la remise dans l'atmosphère de carbone enfoui sous terre depuis des millions d'années.

Depuis ses origines, le secteur automobile reste totalement dépendant de la production de pétrole. À ce jour, les recherches de diversification des sources d'énergie n'ont permis de réduire que de très peu cette dépendance. La raréfaction du pétrole conjuguée à l'accroissement de la demande entraîne une augmentation inévitable du prix du baril de pétrole (figure 1.4).



**Figure 1.4** Évolution du prix du baril de pétrole brut (WTI<sup>1</sup>)

<sup>1</sup> Le West Texas Intermediate (WTI) est un type de pétrole brut utilisé comme standard dans la fixation du prix du brut auprès du New York Mercantile Exchange (NYMEX).

Cette augmentation du prix du pétrole donne aux chercheurs et aux industriels la possibilité d'explorer de nouvelles voies technologiques qui n'étaient pas envisageables auparavant.

## 1.2 Le retour de la voiture électrique

Ainsi, plusieurs tentatives ont été effectuées afin de ramener l'automobile électrique à l'avant scène du transport terrestre. Les avantages potentiels sont effectivement nombreux et indéniables :

1. Aucune émission de CO<sub>2</sub>, d'hydrocarbures, de fumées ou de particules;
2. Diminution de la dépendance au pétrole, l'énergie électrique est moins dispendieuse;
3. Aucune consommation pendant les phases de ralenti, les batteries se rechargent pendant les phases de décélération;
4. Moteur électrique robuste, les dépenses d'entretien réduites;
5. Le moteur est parfaitement silencieux.

L'EV1 (figure 1.5) fut la première voiture entièrement électrique de série produite par General Motors aux États-Unis. Cette voiture de deux places, construite de 1996 à 1999, était uniquement disponible en location longue durée et non à la vente. Le but de l'EV1 était de satisfaire les nouvelles lois californiennes sur les véhicules à zéro émission du début des années 1990. La première génération d'EV1, en 1996, utilisait des batteries plomb-acide avec une batterie de 16.5 kWh ayant 96 km d'autonomie et la deuxième, en 1999, une batterie nickel hydrure métallique (NiMH) de 26.4 kWh ayant 257 km d'autonomie. Les raisons de l'arrêt de sa production sont nébuleuses et font l'objet d'un film documentaire ayant été présenté au Festival du film de Sundance de 2006 sous le titre « Who Killed the Electric Car? » (Paine 2006).



**Figure 1.5** General Motors EV1 (1996-1999)

Plus récemment, en 2009, Tesla Motors a introduit une voiture sport entièrement électrique (figure 1.6). Sa batterie de 52 kWh, composée de 6801 piles Li-ion de format 18650<sup>2</sup>, lui donne une autonomie de 340 km. Son accélération permet de passer de 0 à 100 km/h en 3.9 secondes, avec une vitesse de pointe à 212 km/h.



**Figure 1.6** Tesla Motors Roadster (2009-2012)

Malgré sa faisabilité, la voiture entièrement électrique n'a toujours pas connu de réel succès. Ceci est principalement dû au coût initial d'achat plus élevé des voitures électriques (et cela même après l'application des incitatifs gouvernementaux). La raison de ce coût plus élevé : le prix de la batterie et de son électronique de puissance.

### 1.3 Le compromis du moment: la voiture hybride

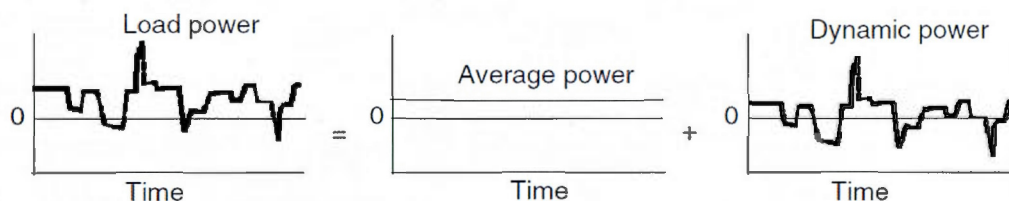
Un véhicule électrique hybride (HEV) est un véhicule possédant un système de propulsion combinant un moteur à combustion interne conventionnel et un moteur électrique. La présence du groupe motopropulseur électrique vise à obtenir soit une meilleure économie d'essence qu'un véhicule conventionnel ou de meilleures performances.

La charge de puissance durant la conduite d'un véhicule varie de façon aléatoire dû à de fréquentes accélérations, décélérations, montées et arrêts (figure 1.7). On peut décomposer la puissance totale utilisée par le véhicule hybride en une composante continue et une composante dynamique. Ainsi, le moteur thermique est généralement utilisé pour la composante continue dans sa plage d'opération optimale (d'où une amélioration de la consommation en essence) et le moteur électrique pour la composante dynamique

---

<sup>2</sup> Le format 18650 est très populaire et est utilisé dans plusieurs applications. C'est une pile cylindrique qui possède un diamètre de 18 mm et une longueur de 65 mm (introduit par Sony).

(accélération et freinage régénératif). Le bilan énergétique de la composante dynamique étant nul; la source de stockage de l'énergie électrique ne requiert aucune période de recharge externe.



**Figure 1.7** Les deux composantes de la charge de puissance : les composantes continue et dynamique (Ehsani et al. 2009)

La Toyota Prius (figure 1.8) est la première voiture hybride produite et distribuée à grande échelle. Elle a été introduite au Japon en 1997, puis mondialement en 2001. En 2005, 100 000 unités ont été vendues seulement aux États-Unis (Chan 2007). La Prius possède un moteur thermique de 52 kW et un moteur électrique de 33 kW. Elle possède une batterie NiMH de 1.8 kWh pouvant être chargée par le moteur à combustion ou par freinage régénératif (Kelly et al. 2002). Toyota annonce une consommation moyenne en cycle mixte de 3.8 L/100 km.



**Figure 1.8** Toyota Prius (1997-présent)

Une nouvelle version de la Toyota Prius est hybride rechargeable<sup>3</sup> (PHEV). Ce nouveau modèle est équipé d'une batterie Li-ion de 4.4 kWh qui autorise jusqu'à 23 km

<sup>3</sup> Par définition, un véhicule hybride rechargeable (ou « plug-in ») est un véhicule hybride qui retire sa puissance motrice d'une batterie d'au moins 4 kWh (selon US Energy Independence and Security Act of 2007).



d'autonomie en mode électrique. Le temps de recharge via une prise classique est de 90 minutes. Toyota annonce une consommation moyenne en cycle mixte de 2.0 L/100 km.

#### 1.4 Une tendance qui atteint sa masse critique

Les constructeurs automobiles ne peuvent plus ignorer l'appétit grandissant des consommateurs pour les voitures hybrides ou complètement électriques. Plusieurs nouveaux modèles ont ainsi vu le jour. Cependant, de par leur prix d'achat plus élevé, l'économie en essence n'est pas réellement transférée au propriétaire du véhicule et l'incitatif reste peu intéressant.

Une étude effectuée en 2013 par le American Council for an Energy-Efficient Economy (ACEEE) rapportait que le coût de la batterie était passé de 1300 \$US/kWh en 2007 à 500 \$US/kWh en 2012. On y apprenait aussi que le U.S. Department of Energy (USDOE) avait fixé la cible à 300 \$US/kWh pour 2015 et 125 \$US/kWh pour 2022 avec ses partenaires de recherche sur les batteries. La réduction des coûts par l'avancement de la technologie des batteries et la production à grande échelle est la façon pour les véhicules électriques de devenir compétitifs avec les véhicules à moteur thermique. (Khan et Kushler 2013)

Le transport terrestre électrique est aujourd'hui un pôle d'innovation et de croissance. Dans la perspective de l'électrification des transports terrestres, la batterie rechargeable demeure le facteur critique du succès futur des véhicules électriques (Zaghib et al. 2010).

## CHAPITRE II

### STOCKAGE D'ÉNERGIE POUR LES VÉHICULES ÉLECTRIQUES

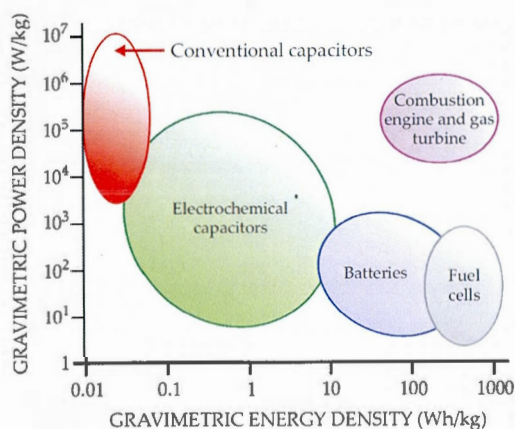
L'unité de stockage de l'énergie électrique doit être dimensionnée afin de contenir l'énergie (Wh) et la puissance de pointe (W) nécessaires au véhicule pour respecter ou excéder ses spécifications en autonomie et en accélération durant son cycle de conduite. Les systèmes pour le stockage de l'énergie électrochimique applicables aux véhicules électriques incluent les batteries, les piles à combustible et les supercondensateurs.

#### 2.1 Diagramme de Ragone

Le diagramme de Ragone (Ragone 1968) est un graphique utilisé couramment pour comparer les performances des techniques de stockage d'énergie (batteries, piles, accumulateurs électriques, etc). Il s'agit d'un graphique à axes logarithmiques. La densité massique d'énergie (en Wh/kg par exemple) est tracée en abscisse. La densité massique de puissance (en W/kg par exemple) est tracée en ordonnée. Il peut être complété par des lignes transversales (en secondes par exemple) qui indiquent le temps nécessaire à la charge ou la décharge des systèmes de stockage.

Un diagramme de Ragone simplifié (figure 2.1) montre que les piles à combustibles peuvent être considérées comme des modes de stockage à haute densité d'énergie, tandis que les supercondensateurs sont considérés comme des modes de stockage à haute densité de puissance. Les batteries ont des caractéristiques de densités d'énergie et de puissance intermédiaires. Il existe des plages de recouvrement dans les densités d'énergie et de puissance pour les supercondensateurs (ou les piles à combustibles) avec les batteries. Effectivement, certaines batteries démontrent des caractéristiques en densités d'énergie ou de

puissance similaires (Zaghib et al. 2011). Finalement, le diagramme de Ragone montre également qu'aucune source de stockage électrochimique ne peut actuellement rivaliser avec les caractéristiques du moteur à combustion interne. Obtenir autant d'énergie et de puissance qu'un moteur à combustion (ou une turbine) ne peut être réalisé, au mieux, qu'en combinant différents modes de stockage. L'hybridation du mode de stockage électrique demande une source à haute densité d'énergie (pile à combustible ou batterie d'énergie) et une source à haute densité de puissance (supercondensateur ou batterie de puissance) (Winter et Brodd 2004).



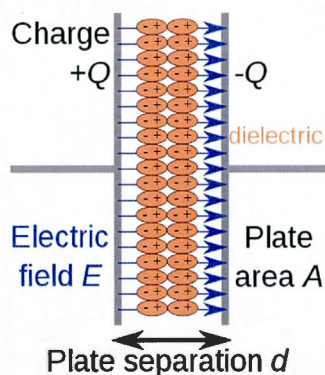
**Figure 2.1** Diagramme de Ragone de différents modes de stockage de l'énergie électrique comparé au moteur à combustion (Abruna et al. 2008)

### 2.1.1 Les condensateurs « classiques »

Les condensateurs emmagasinent l'énergie par des processus non-faradiques de séparation des charges. La capacité ( $C$ ) d'un condensateur représente la quantité de charge électrique ( $Q$ ) stockée pour un potentiel électrique donné ( $V$ ). Elle est définie comme étant la somme des charges électriques d'un élément divisée par le potentiel de cet élément :

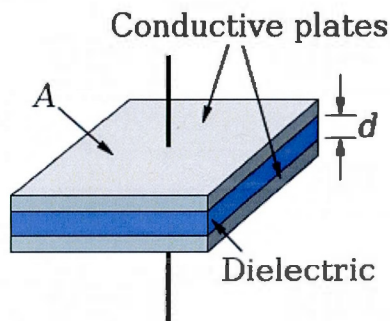
$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

Le condensateur le plus simple emmagasine l'énergie dans une couche mince de matériel diélectrique supporté par des plaques métalliques qui agissent de bornes au dispositif (figure 2.2).



**Figure 2.2** Principe de fonctionnement d'un condensateur

La capacité électrique d'un tel condensateur peut être calculée si les caractéristiques géométriques (l'aire ( $A$ ) et l'épaisseur du diélectrique ( $d$ )) et la nature du matériel diélectrique (permittivité diélectrique ( $\epsilon$ )) sont connues (figure 2.3).



$$C = \epsilon \frac{A}{d}$$

**Figure 2.3** Schéma d'un condensateur plat et calcul de sa capacité électrique

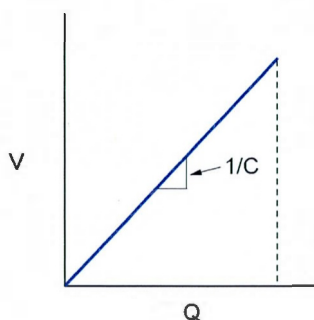
L'énergie emmagasinée dans un condensateur est donnée par la formule suivante :

$$E = \frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.2)$$

où  $Q$  est la charge électrique (en coulombs),  $C$  est la valeur de la capacité électrique (en farads), et  $V$ , la tension entre les bornes du condensateur (en volts). L'équation 2.2 démontre

que l'énergie électrique contenue dans un condensateur est proportionnelle au carré de la tension à ses bornes. La figure 2.4 montre que la tension théorique d'un condensateur varie proportionnellement à la charge qu'il a emmagasinée. En transformant l'équation 2.1, on obtient que la pente ( $dV/dQ$ ) du graphique à la figure 2.4 représente l'inverse de la capacité électrique du condensateur :

$$V = \left(\frac{1}{C}\right) \cdot Q \quad (2.3)$$

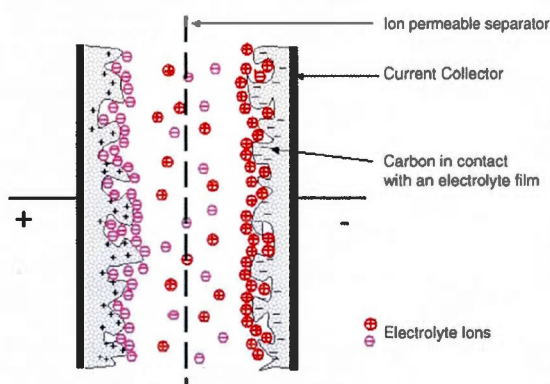


**Figure 2.4** Courbe théorique de charge/décharge d'un condensateur

Les condensateurs classiques ne sont pas adaptés aux applications de stockage de l'énergie dans les véhicules électriques parce que leur densité d'énergie est trop faible (figure 2.1).

#### 2.1.2 Les supercondensateurs

Un supercondensateur est un condensateur permettant d'obtenir une densité de puissance et une densité d'énergie intermédiaire entre les batteries et les condensateurs électrolytiques classiques (figure 2.1). Le supercondensateur (figure 2.5) est constitué de deux électrodes poreuses, généralement en charbon actif et imprégnées d'électrolyte, qui sont séparées par une membrane isolante et poreuse (pour assurer la conduction ionique). La double couche électrochimique se développe sur chaque interface électrode-électrolyte.



**Figure 2.5** Principe de fonctionnement d'un supercondensateur à double couche  
(Pandolfo et Hollenkamp 2006)

Le principe de base des supercondensateurs électrochimiques repose sur les propriétés capacitives de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide. Le stockage de l'énergie s'effectue par cette distribution des ions de l'électrolyte au voisinage de la surface de chaque électrode sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. Il se crée ainsi aux interfaces une zone de double couche électrochimique, d'épaisseur limitée à quelques nanomètres, et dans laquelle il règne un champ électrique relativement intense. La charge accumulée d'un côté est contrebalancée de l'autre. Le stockage d'énergie est d'origine électrostatique, ce qui confère au système une puissance spécifique potentiellement élevée (Winter et Brodd 2004).

Les supercondensateurs ont typiquement une capacité électrique entre 100 et 140 F/g et une densité d'énergie entre 2 et 5 Wh/kg (plusieurs ordres de grandeur plus élevées que les condensateurs classiques). Le voltage d'un supercondensateur ayant un électrolyte aqueux est limité à  $\sim 1$  V (à cause de la fenêtre de stabilité de l'eau : 1.23 V). En changeant pour un électrolyte organique, des voltages jusqu'à 2.7 V peuvent être obtenus. (Abruna et al. 2008)

Le secteur automobile dans son ensemble constitue un terrain fertile pour l'utilisation des supercondensateurs électrochimiques. Les supercondensateurs sont de plus en plus

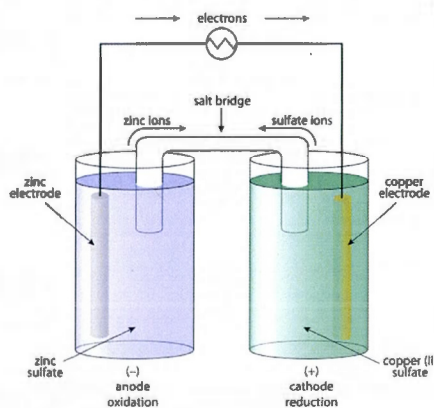


utilisés pour récupérer l'énergie du freinage (système KERS<sup>4</sup>). Certaines voitures les utilisent pour alimenter leur système Stop & Start permettant un redémarrage automatique du moteur afin d'économiser du carburant. L'utilisation d'un banc de supercondensateurs nécessite toutefois de réguler, par une conversion continu-continu, la tension d'entrée de l'onduleur, afin de compenser la variation de la tension durant la décharge des supercondensateurs.

### 2.1.3 Les piles électrochimiques (batteries)

Une pile électrochimique est un dispositif qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une réaction chimique d'oxydo-réduction (processus faradique).

On peut donner comme exemple la pile de Daniell (figure 2.6). La pile électrique Daniell est constituée d'une anode (lame de zinc plongée dans une solution contenant du sulfate de zinc) et d'une cathode (lame de cuivre plongée dans une solution contenant du sulfate de cuivre). Les deux solutions sont reliées par un pont salin (solution de chlorure de potassium) qui sert de conducteur ionique. Lorsque le circuit électrique est ouvert, on peut mesurer une différence de potentiel de 1.10 V entre les deux électrodes (tableau 2.1).



**Figure 2.6** Principe de fonctionnement d'une pile électrochimique (pile de Daniell)

<sup>4</sup> Le système KERS (ou Kinetic Energy Recovery System) est un système de freinage, surtout utilisé dans le monde de l'automobile, qui récupère une partie de l'énergie cinétique générée par le freinage au lieu de la disperser sous forme de chaleur.

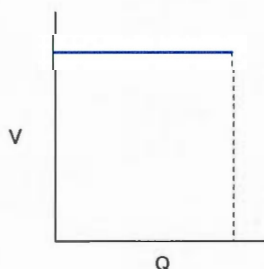
**Tableau 2.1** Calcul du potentiel électrochimique de la pile de Daniell

Oxydation (anode) :	$Zn^0 \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	$E_{ox}^\circ = 0.76V$
Réduction (cathode) :	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu^0$	$E_{red}^\circ = 0.34V$
Global :	$Zn^0 + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu^0$	$E_{pile}^\circ = 1.10V$

L'énergie emmagasinée dans une batterie est donnée par la formule simple suivante :

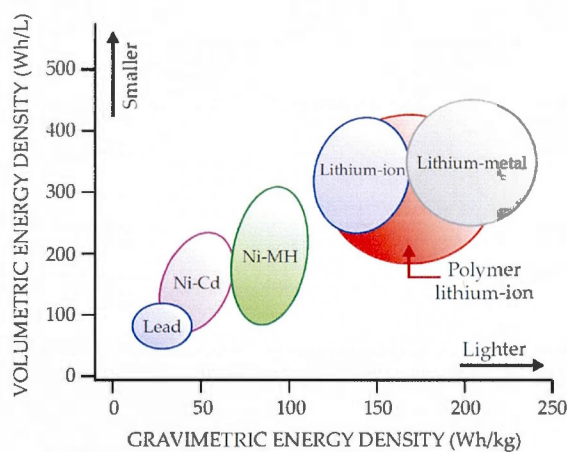
$$E = QV \quad (2.4)$$

où Q est la charge électrique (en coulombs) et V, le voltage entre les bornes de la pile (en volts). La densité d'énergie d'une batterie est donc déterminée par la quantité de charge qu'elle peut contenir (C/kg ou Ah/kg) et par le voltage de sa réaction (V). La courbe de charge/décharge théorique d'une batterie s'effectue à voltage constant (figure 2.7).

**Figure 2.7** Courbe théorique de charge/décharge d'une pile électrochimique

La pile de Daniell fait partie de la famille des piles primaires (non-rechargeables). Pour les applications dans les véhicules électriques, elles doivent être rechargeables : c'est la famille des piles secondaires. La figure 2.8 présente les principales piles secondaires et le tableau 2.2, la réaction électrochimique qui leur est associée.





**Figure 2.8** Comparaison des différentes technologies de piles électrochimiques secondaires (Abruna et al. 2008)

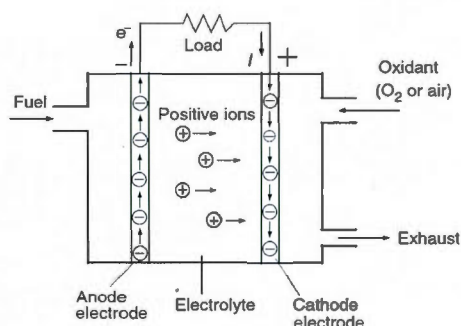
**Tableau 2.2** Différents systèmes de piles secondaires (rechargeables)

Système	Réaction rédox	Potentiel (V)
Pb-acide	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$	2.0
Ni-Cd	$Cd + 2NiOOH + 2H_2O = 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	1.2
Ni-MH	$MH + NiOOH = M + Ni(OH)_2$	1.2
Li-ion	$Li_7Ti_5O_{12} + 3FePO_4 = Li_4Ti_5O_{12} + 3LiFePO_4$	1.8
	$LiC_6 + FePO_4 = C_6 + LiFePO_4$	3.2
Li métal	$Li + FePO_4 = LiFePO_4$	3.4

Les efforts d'innovation d'Hydro-Québec portent principalement sur la technologie lithium-ion.

### 2.1.4 Les piles à combustible

Une pile à combustible (figure 2.9) est une pile où la fabrication de l'électricité se fait grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple l'hydrogène) couplée à la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que l'oxygène de l'air. La tension électrique produite par d'une pile à combustible est généralement d'environ 0.7 volt.



**Figure 2.9** Principe de fonctionnement d'une pile à combustible (Ehsani et al. 2009)



Il existe plusieurs types de piles à combustibles dont les plus connues sont :

- la pile à membrane échangeuse de protons (PEM);
- la pile à combustible alcaline;
- la pile à combustible à méthanol direct;
- la pile à combustible à oxyde solide.

Les systèmes à piles à combustible pourraient théoriquement remplacer les batteries dans les véhicules électriques. En utilisant l'énergie spécifique élevée de l'hydrogène, les piles à combustible ont le potentiel pour offrir plus d'autonomie en distance. De plus, la rapidité du remplissage du réservoir pourrait être comparable à celui des véhicules à essence. Cependant, il reste toujours des barrières techniques et commerciales, incluant la durabilité en conditions de conduite réelles, le poids et la taille des systèmes de stockage de l'hydrogène, et le coût de l'hydrogène comme carburant. Les deux plus grands problèmes

sont les coûts reliés au catalyseur de platine et à la membrane faite de matériel protégé commercialement (Nafion ®) (Reddy 2010).

## 2.2 Caractéristiques des batteries pour applications automobiles

Les batteries de traction sont dimensionnées en termes d'énergie indispensable pour l'obtention des performances souhaitées (notamment en autonomie), et en terme de puissance de pointe nécessaire pour les phases d'accélération, ce qui se révèle être une contrainte sévère et pénalisante.

Pour un véhicule complètement électrique (EV), une forte capacité de stockage est nécessaire : les cycles de charge et décharge sont lents. L'énergie produite lors des récupérations est infime en rapport à la capacité de stockage et ne provoque que de faibles fluctuations d'énergie. Ce type de véhicule utilise une batterie d'énergie.

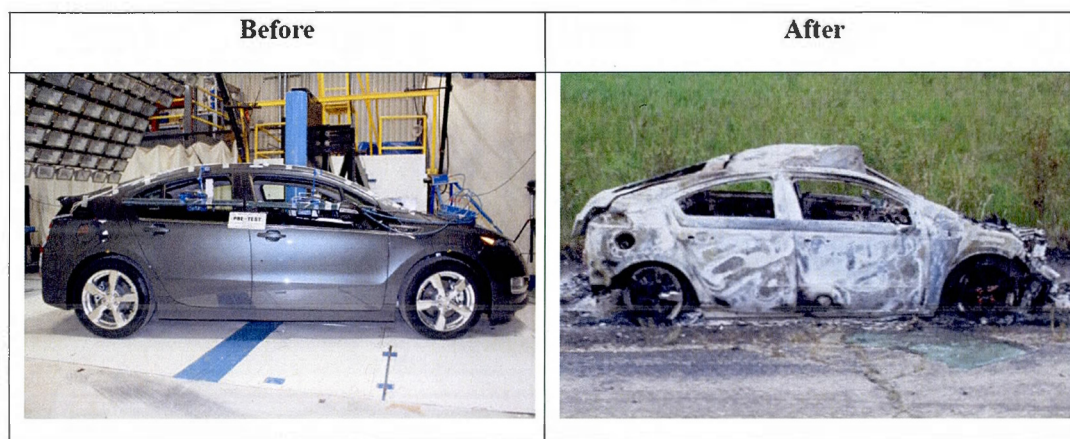
Pour un véhicule hybride, il en va autrement. Une faible quantité de stockage est suffisante; en effet, il suffit de stocker l'énergie cinétique lors du freinage en attendant son utilisation à l'accélération suivante. Les fluctuations d'énergie sont donc très importantes, pouvant atteindre 100% de la capacité utile sur des temps très courts (quelques minutes). Ce type de véhicule utilise une batterie de puissance.

Les critères relatifs de stockage d'énergie applicables au domaine automobile sont principalement l'énergie spécifique et la puissance spécifique mais également l'efficacité de conversion, la maintenance, le coût, l'acceptabilité environnementale et la sécurité.

L'aspect de la sécurité est primordial dans les applications de stockage d'énergie, incluant pour les batteries. Lorsque l'on parle de sécurité des batteries, il est important de comprendre qu'une batterie contient à la fois l'oxydant (cathode) et le combustible (anode) dans un contenant fermé (ceci est rarement effectué, sauf dans le cas des explosifs à haute énergie et du propergol à fusée). Sous des conditions normales, le combustible et l'oxydant convertissent efficacement l'énergie chimique en énergie électrique avec une production négligeable de chaleur et de gaz. Cependant, si la réaction chimique directe démarre dans la pile, le combustible et l'oxydant convertiront l'énergie chimique directement en chaleur et en

gaz. Une fois amorcée, la réaction chimique procèdera jusqu'à combustion complète à cause du contact intime entre les réactifs (Doughty et Roth 2012).

Une condition essentielle à la conception d'un véhicule électrique est l'obtention d'un niveau de sécurité comparable à celui d'un véhicule thermique. Plusieurs aspects méritent ainsi une attention particulière : le choix du système électrochimique, la conception des cellules et la qualité de leur réalisation, de même que la mise en œuvre d'une électronique très fiable des contrôles électrique et thermique de l'ensemble. La mise en marché d'un nouveau véhicule automobile est conditionnelle à la réussite des tests d'impact mettant à l'épreuve la sécurité du nouveau véhicule. Par exemple, la nouvelle Chevrolet Volt hybride rechargeable (figure 2.10) a réussi ces tests, cependant un incendie s'est déclaré trois semaines après l'impact à cause d'un malfonctionnement de la batterie (AFP 2012). Une enquête officielle a été lancée par la sécurité routière américaine (NHTSA). Heureusement pour le fabricant, dans son rapport final, la NHTSA a déclaré que la Volt n'était pas exposée à un plus grand risque d'incendie qu'une autre voiture utilisant du carburant. Cette conclusion a rassuré les propriétaires de la Chevrolet Volt et a évité le rappel des véhicules déjà sur le marché.



**Figure 2.10** Automobile hybride Chevrolet Volt incendiée à cause d'un malfonctionnement de la batterie après un test d'impact (Smith 2012)

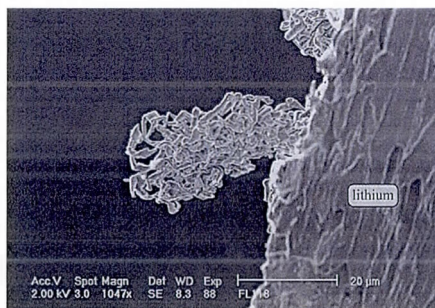


## CHAPITRE III

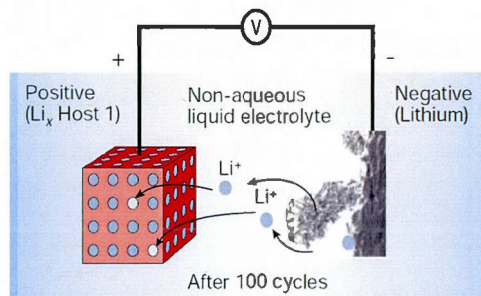
### THÉORIE DES PILES LI-ION

Le lithium est un métal ayant un fort potentiel dans les applications de stockage d'énergie. Il est caractérisé par un potentiel standard de réduction très bas ( $-3.04\text{ V vs. ENH}$ ) et par une faible masse molaire ( $6.94\text{ g/mol}$ ). Ceci lui donne une capacité massique élevée ( $3860\text{ mAh/g}$ ) lorsqu'il est associé à une électrode positive. Cela est très attrayant pour la réalisation de batteries à haute densité d'énergie.

Malheureusement, la cyclabilité de l'électrode de lithium n'est pas satisfaisante. Ceci est en grande partie dû à la réactivité intrinsèque du lithium vis-à-vis les solvants de l'électrolyte, source du phénomène de passivation. Dans certaines conditions de cyclage, la croissance de dendrites (figure 3.1) peut provoquer un court-circuit avec l'électrode positive, ce qui pose un problème évident de sécurité (figure 3.2).



**Figure 3.1** Formation d'une dendrite à la surface de l'anode de lithium (Orsini et al. 1998)

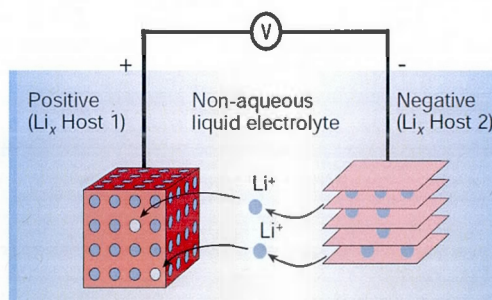


**Figure 3.2** Schéma d'une pile rechargeable au lithium métallique (Tarascon et Armand 2001)

La substitution de l'électrode de lithium métallique par un composé d'intercalation du lithium a permis de régler le problème. Ainsi, la technologie fut commercialisée pour la première fois par Sony Energitech en 1991. La batterie lithium-ion occupe aujourd'hui une place prédominante sur le marché de l'électronique portable. Ses principaux avantages sont une densité d'énergie spécifique et volumique élevée ainsi que l'absence d'effet mémoire (Reddy 2010).

### 3.1 Principe de fonctionnement de la pile Li-ion

La batterie lithium-ion fonctionne sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition lithié et une électrode négative en graphite (figure 3.3). L'emploi d'un électrolyte aprotique (un sel  $\text{LiPF}_6$  dissous dans un mélange de carbonates organiques) est obligatoire pour éviter de dégrader les électrodes très réactives.



**Figure 3.3** Schéma d'une pile rechargeable Li-ion (Tarascon et Armand 2001)



Un composé d'intercalation du lithium est constitué d'une structure hôte rigide et d'un intercalant qui, ensemble, produisent un processus rédox. L'insertion et la désinsertion du lithium peut induire, ou non, des modifications au niveau de la structure hôte du matériau.

### 3.2 Matériaux d'intercalation pour cathode

La plupart des matériaux de cathode contiennent des métaux de transition qui agissent comme centre de la réaction rédox. Pour être un bon matériau de cathode, le composé chimique doit rencontrer les critères suivants :

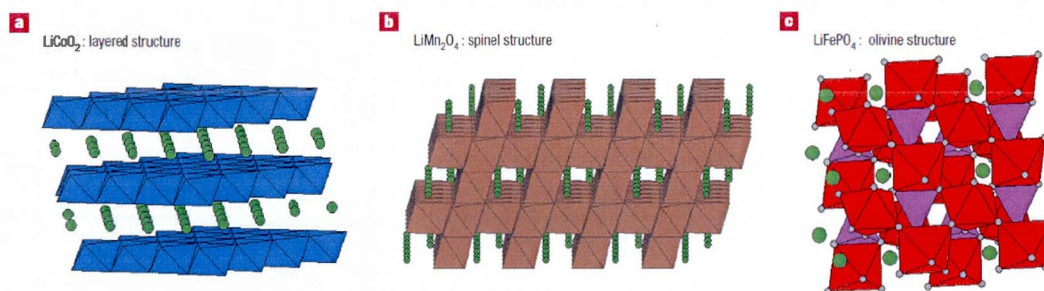
1. La réaction doit être réversible et faire intervenir une grande quantité d'ions lithium;
2. La réaction de décharge doit posséder une énergie de Gibbs très négative (potentiel de décharge élevé);
3. Le matériau doit posséder un coefficient de diffusion des ions lithium élevé et une conduction électronique acceptable (haute puissance spécifique);
4. La structure hôte doit demeurer stable après plusieurs cycles d'intercalation et de désintercalation (durée de vie élevée);
5. Le matériau doit être chimiquement stable, non-toxique, peu coûteux et facile à manipuler.

Ainsi, une variété de matériaux d'électrode positive ont été développés et plusieurs sont disponibles commercialement. Le tableau 3.1 donne les potentiels électrochimiques et les capacités spécifiques théoriques d'une sélection de matériaux d'intercalation pour cathode.

**Tableau 3.1** Matériaux d'intercalation pour cathode

Matériel	Couple rédox	Potentiel vs. Li/Li <sup>+</sup> (V)	Capacité théorique (mAh/g)	Capacité réelle (mAh/g)
LFP	LiFePO <sub>4</sub> / FePO <sub>4</sub>	3.45	170	160
LCO	LiCoO <sub>2</sub> / CoO <sub>2</sub>	3.9	274	155
LMO	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.1	148	100-120
LMN	LiMn <sub>1.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub> / Mn <sub>1.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	4.7	147	130

Ces matériaux ont l'une des trois structures suivantes : une structure lamellaire, une structure spinelle ou une structure olivine (figure 3.4).

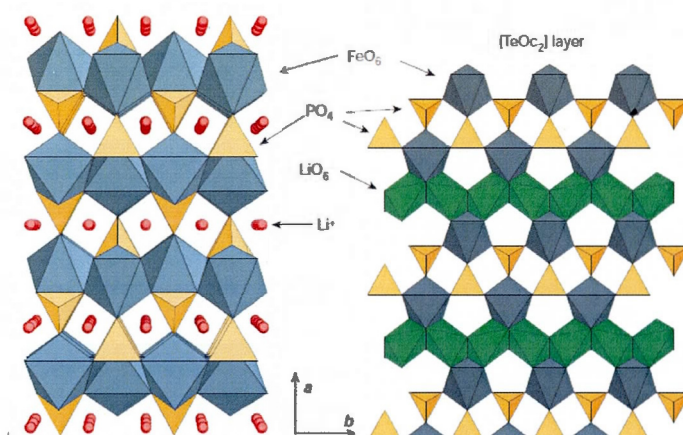


**Figure 3.4** Matériaux d'intercalation du lithium (Thackeray 2002)

La structure lamellaire est la structure du composé d'intercalation  $\text{LiCoO}_2$  (figure 3.4a). La structure peut être décrite comme un réseau cubique à faces centrées d'atomes d'oxygène qui forment une structure bidimensionnelle alternant des couches d'octaèdres de  $\text{CoO}_6$  (en bleu) et d'atomes de lithium (en vert).

La structure spinelle est une structure tridimensionnelle. Le terme spinelle réfère formellement au minéral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; cependant le terme est utilisé pour le  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  qui a une structure équivalente (figure 3.4b). Dans la structure spinelle, un réseau cubique à faces centrées d'atomes d'oxygène forme une structure tridimensionnelle d'octaèdres de  $\text{MnO}_6$  (en brun) pour les atomes de lithium (en vert).

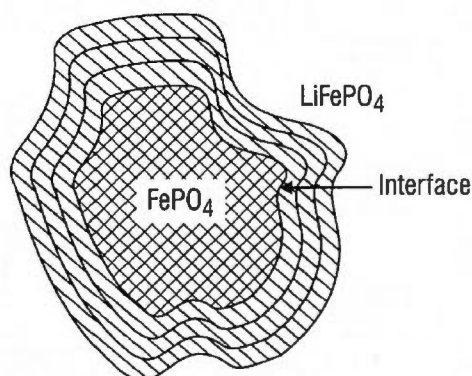
De façon similaire, le terme olivine réfère formellement au minéral  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ; même si le terme est utilisé pour des matériaux qui ont une structure équivalente comme  $\text{LiFePO}_4$  (figure 3.4c). La structure olivine a un réseau hexagonal compact d'atomes d'oxygène où l'on retrouve des octaèdres de  $\text{FeO}_6$  (en rouge) et des tétraèdres de  $\text{PO}_4$  (en mauve). Les ions lithium sont coordonnés octaédriquement à l'oxygène (en gris), formant des chaînes d'octaèdres  $\text{LiO}_6$ . La figure 3.5 montre la même structure cristalline selon la direction cristalline  $[001]$ . Ceci fait cependant ressortir le caractère unidimensionnel : les ions lithium sont disposés dans des «tunnels» formés par le  $\text{FePO}_4$ .



**Figure 3.5** Structure olivine du  $\text{LiFePO}_4$  (Tarascon et Armand 2001)

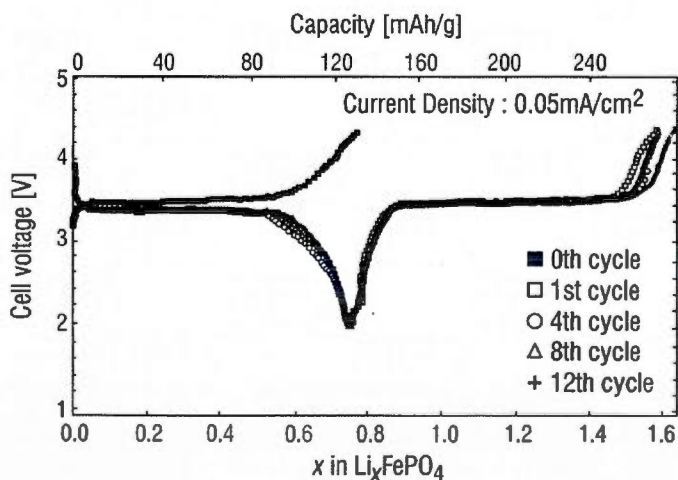
Dans la structure lamellaire ou spinelle, les octaèdres formés par les ions de métaux de transition et l'oxygène sont disposés de façon à partager leurs arêtes. Ces matériaux sont de bons conducteurs ioniques des ions lithium et ont une conductivité électronique inhérente à leur structure; deux attributs qui sont nécessaires à produire un niveau acceptable d'énergie et de puissance. Dans la structure olivine, les octaèdres partagent seulement leurs sommets. Il n'y a pas de réseau continu d'octaèdres de  $\text{FeO}_6$  pouvant contribuer à la conductivité électronique (Thackeray 2002). Le principal problème empêchant la commercialisation du LFP était sa faible conductivité électronique. Cependant, le problème fut résolu en réduisant la taille des particules de  $\text{LiFePO}_4$  et en y ajoutant un revêtement de carbone conducteur (Armand et al. 2000).

Durant la charge, les ions lithium et les électrons correspondants sont extraits de la structure du  $\text{LiFePO}_4$ , et une nouvelle phase  $\text{FePO}_4$  est formée dans la particule. Durant la décharge, les ions lithium et les électrons correspondants sont retournés dans la structure et une nouvelle phase  $\text{LiFePO}_4$  est formée à l'extérieur de la phase  $\text{FePO}_4$  (figure 3.6).



**Figure 3.6** Schéma représentant le déplacement de l'interface  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  par la diffusion des ions lithium dans une particule de  $\text{FePO}_4$  (Goodenough et al. 1999)

L'insertion et la désinsertion du lithium au sein de la structure  $\text{LiFePO}_4$  se fait selon un processus majoritairement biphasé, une des phases étant fortement lithiée et l'autre ne l'étant pas (ou faiblement). La courbe électrochimique de charge/décharge montre donc la présence d'un plateau (figure 3.7) caractéristique à une transition de phase (loi des phases de Gibbs) dont le potentiel de l'ordre de 3.45 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .



**Figure 3.7** Courbe charge/décharge du  $\text{LiFePO}_4$  (Goodenough et al. 1999)



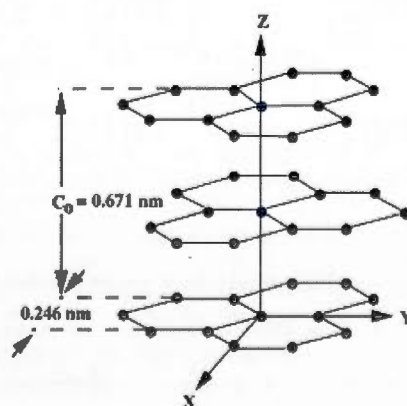
### 3.3 Matériaux d'intercalation pour anode

Les premiers travaux de développement d'une batterie rechargeable au lithium opérant à température ambiante ont d'abord portés sur l'utilisation d'une anode de lithium métallique. Il est évident que le lithium métallique possède un potentiel électrochimique plus bas et une capacité spécifique plus élevée que tous les autres matériaux d'anode. Les matériaux avec une activité en lithium plus basse ont un potentiel électrochimique plus élevé; ils ont aussi une capacité spécifique plus basse (puisque'ils possèdent du poids mort supplémentaire).

Il y a cependant des problèmes reliés à l'utilisation de lithium métallique en tant qu'anode. Ils sont dus à des phénomènes qui surviennent durant la recharge de toute électrode composée d'un élément métallique pur. Dans le cas particulier du lithium, l'électrodéposition mène à une instabilité de l'interface de croissance provoquant des changements dimensionnels localisés sur l'anode. De plus, le phénomène de passivation de l'électrode par l'électrolyte organique provoque la croissance de dendrites (ou de filaments : figure 3.1) qui causent la défaillance rapide de la pile.

#### 3.3.1 Graphite

Les matériaux à base de graphite ont été adoptés comme matériaux d'anode des batteries rechargeables commerciales parce qu'ils peuvent intercaler et désintercaler réversiblement les ions lithium. La figure 3.8 présente la structure du graphite.



**Figure 3.8** Structure cristalline du graphite (Kinoshita et Zaghib 2002)

Le graphite est constitué de feuillets hexagonaux (graphène) empilés selon l'ordre ABA, séparés de 3.354 Å le long de la direction de leur normale. Chaque atome de carbone est fortement lié par trois liaisons covalentes de type  $\sigma$  pour ses électrons  $sp^2$ , et une liaison covalente de type  $\pi$  pour son autre électron p. À cause de la faiblesse des liaisons qui unissent les feuillets de graphène, le graphite peut former certains alliages par un mécanisme d'intercalation. L'alliage  $LiC_6$  est ainsi formé par l'intercalation des ions lithium, ceux-ci modifient le type d'empilement des feuillets de graphène (empilement AAA) et augmente légèrement la distance entre ceux-ci.

La capacité spécifique (en mAh/g) de stockage du graphite est théoriquement de 372 mAh/g :

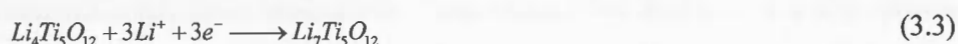


$$\frac{\Delta q}{\Delta m} = \frac{(1mol)(6.022 \times 10^{23} mol^{-1})(1.602 \times 10^{-19} C)}{(6mol)(12.0107 g/mol)(3.6 C/mAh)} = 372 \frac{mAh}{g} \quad (3.2)$$

L'anode de graphite limite cependant le courant de charge et la puissance de décharge. Les couches de graphite sont fragiles et l'insertion de lithium entre les couches provoque une expansion en volume, qui peut engendrer la dégradation des particules de graphites et affecter la couche de passivation. De plus, à un taux de charge élevé, le dépôt de lithium métallique est inévitable, menant à une instabilité thermique, une baisse de capacité et la défaillance de la pile (Zaghib et al. 2013). Ainsi, des efforts ont été faits pour remplacer le graphite par les nano-titanates ( $Li_4Ti_5O_{12}$  ou LTO).

### 3.3.2 Nano-titanates

Le titanate de lithium possède une structure spinelle et un potentiel de 1.5 V vs.  $Li/Li^+$ , son potentiel d'opération est situé dans la plage de stabilité de l'électrolyte. La dilation de la maille cristalline après lithiation est à peu près nulle, ainsi, le stress mécanique sur les particules durant cyclage est négligeable (sa durée de vie utile est très élevée) (Zaghib et al. 2013).



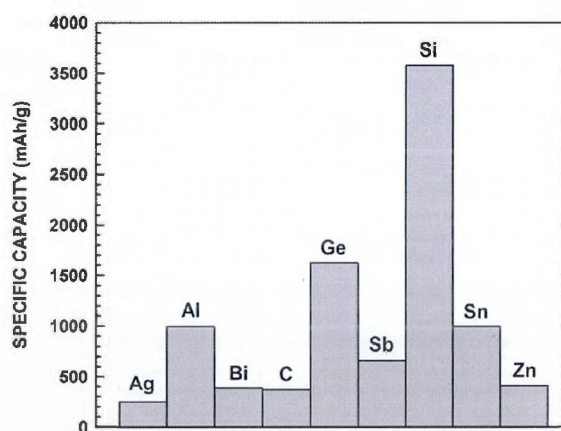


L'absence de couche de passivation et de déformation de la maille cristalline diminue grandement la résistance interne de la pile. Puisque la puissance qu'une pile peut débiter dépend de sa résistance interne, ce type d'anode permet d'atteindre des puissances spécifiques élevées (charge et décharge rapides). Son inconvénient principal est sa densité d'énergie plus faible.

### 3.3.3 Alliages métalliques de lithium

Récemment, l'étude des matériaux d'anode à base d'alliages de lithium connaît un nouvel intérêt afin d'augmenter la densité d'énergie des piles Li-ion. La possibilité d'utiliser les alliages de lithium était effectivement connue depuis que Dey, en 1971, a démontré la formation électrochimique d'alliages de lithium dans un électrolyte organique (Dey 1971).

L'approche considérée consiste à remplacer l'électrode de graphite conventionnelle par un matériel plus performant basé sur des alliages de lithium avec le silicium (Si), l'étain (Sn) ou l'aluminium (Al). Ces métaux peuvent fournir des capacités spécifiques plus élevées que le graphite (figure 3.9 et tableau 3.2). Le potentiel électrochimique de ces alliages est un peu plus élevé que celui du graphite, typiquement 300 à 600 mV vs.  $\text{Li/Li}^+$ , ceci permet d'éviter les problèmes liés au dépôt de lithium métallique durant la recharge (Bélanger et Robitaille 1988).



**Figure 3.9** Capacité spécifique de stockage du lithium d'une sélection d'éléments métalliques (Obrovac et al. 2007)

**Tableau 3.2** Matériaux d'intercalation pour anode (Zhang 2011)

Matériel	Couple rédox	Potentiel vs. Li/Li <sup>+</sup> (V)	Capacité théorique (mAh/g)
Graphite	LiC <sub>6</sub> / C <sub>6</sub>	0.05	372
Étain	Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub> / Sn	0.6	994
Aluminium	LiAl / Al	0.3	993
Silicium	Li <sub>22</sub> Si <sub>5</sub> / Si	0.4	4200
LTO	Li <sub>7</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> / Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1.6	175

Le principal problème lié à l'utilisation des alliages de lithium (tels LiAl, Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>, Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>, etc.) est leur importante expansion volumique durant l'insertion et la désinsertion du lithium. Ces composés intermétalliques sont durs et fragiles; ils fissurent et se désintègrent durant le cyclage. Ceci conduit à la perte des contacts électriques et une diminution rapide de capacité de la pile (Zaghib et al. 2003).

#### 3.4 Batteries d'énergie et de puissance

Deux types de batteries Li-ion ont été mises au point par Hydro-Québec : la batterie à haute densité d'énergie (ou batterie d'énergie) et la batterie de puissance (tableau 3.3). La batterie d'énergie est basée sur une anode de graphite et une cathode de LiFePO<sub>4</sub> (LFP). Elle développe un voltage de 3.2 V :



Cette technologie est intéressante pour les applications dans les véhicules complètement électriques (EV). En effet, la quantité d'énergie de la batterie détermine l'autonomie du véhicule. La batterie de puissance utilise la même cathode que la première technologie, cependant, l'anode est de type nano-titanate (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>). Cette technologie offre un potentiel de 1.8 V :



Ce type de batterie a une très grande cyclabilité (plusieurs milliers de cycles) et une très grande puissance spécifique. Ces propriétés la rendent particulièrement intéressante pour les applications HEV et PHEV.

**Tableau 3.3** Batteries d'énergie et de puissance d'Hydro-Québec

**Batterie de puissance**

Cathode	phosphate de fer-lithium ( $\text{LiFePO}_4$ )
Anode	nanotitanate ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )
Énergie	67 Wh/kg
Puissance	8 000 W/kg
Nombre de cycles*	30 000
Durée démontrée de recharge complète**	4 minutes
Applications:	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Véhicule hybride (HEV)</li> <li>• Véhicule hybride rechargeable (PHEV)</li> <li>• Autobus biberonné</li> <li>• Camion, vélo et scooter électriques</li> <li>• Stockage</li> <li>• Station de charge pour PHEV et EV</li> </ul>	

**Batterie d'énergie**

Cathode	phosphate de fer-lithium ( $\text{LiFePO}_4$ )
Anode	graphite naturel (NG)
Énergie	100 Wh/kg
Puissance	2 000 W/kg
Nombre de cycles*	2 000
Durée démontrée de recharge complète**	entre 30 et 180 minutes
Applications:	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Véhicule électrique (EV)</li> <li>• Véhicule hybride rechargeable (PHEV)</li> <li>• Autobus, camion, vélo et scooter électriques</li> <li>• Outils</li> </ul>	

\* Un cycle consiste en une décharge et une recharge.

\*\* Batterie d'une capacité de 16 kWh avec une borne de recharge rapide.

La combinaison des deux batteries constitue un excellent choix pour les applications dans le domaine du transport terrestre (Zaghib et al. 2010).

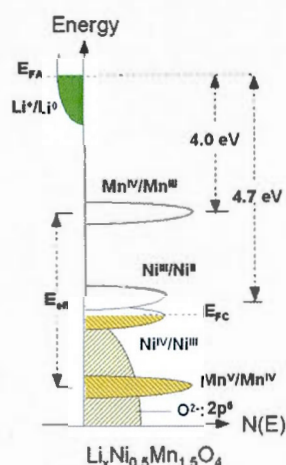
### 3.5 Augmentation de la densité d'énergie des piles Li-ion

La quantité d'énergie (E) dans une batterie se calcule en multipliant la quantité de charges (Q) par le potentiel (V) (équation 2.4). Ainsi, on peut augmenter la densité d'énergie

soit en augmentant la capacité spécifique des matériaux d'anode et de cathode, soit en sélectionnant une anode et une cathode qui maximisent le potentiel électrique de la pile.

### 3.5.1 Augmentation du potentiel de la cathode

Le matériau actif de l'électrode positive est un facteur limitant pour obtenir une augmentation de la densité d'énergie massique. Parmi les composés prometteurs, on peut citer les oxydes spinelles de type  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LMN) avec un potentiel rédox de 4.7 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (figure 3.10). Le LMN donne accès au couple rédox  $\text{Ni(IV)}-\text{Ni(II)}$  (Zaghib et al. 2013).



**Figure 3.10** Schéma de la densité d'états et du niveau d'énergie de Fermi pour la spinelle  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (Julien et Mauger 2013)

### 3.5.2 Augmentation de la capacité de stockage

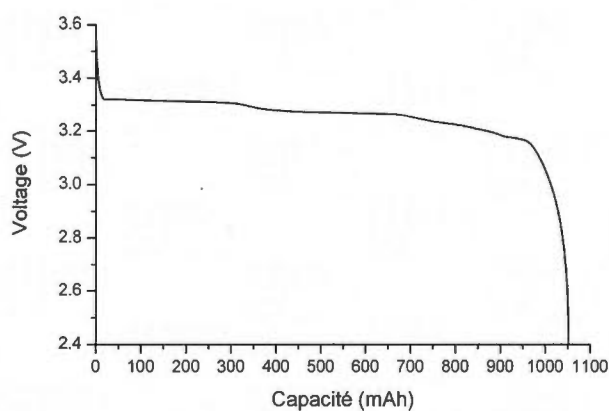
Les oxydes lamellaires de type  $\text{LiMO}_2$ , où M représente un élément de transition, tel que le cobalt, permettent d'obtenir les capacités théoriques parmi les plus élevées. Les capacités théoriques sont, en effet, comprises entre 270 à 300 mAh/g environ, selon la masse molaire de l'élément de transition. Cependant, en pratique, la capacité obtenue est généralement de l'ordre de 150 mAh/g, dû à l'obligation de maintien de la cohérence structurale de tels oxydes.



La capacité de stockage de l'anode de graphite (372 mAh/g) est considérée comme un facteur limitant pour certaines applications, notamment dans le domaine des transports terrestres, et une alternative à plus haute capacité est recherchée. Le silicium est pour plusieurs experts, dont le USDOE (<http://batt.lbl.gov/>), le matériel sur lequel nous devons travailler en raison d'une capacité théorique élevée (4200 mAh/g).

### 3.5.3 Possibilité d'augmentation de la densité d'énergie

À chaque format de pile correspond un volume donné (comme le populaire format de pile 18650 : figure 3.11). Augmenter la capacité de stockage d'une pile se traduit donc à augmenter la densité d'énergie volumique du matériel actif. Afin d'accommoder la forte dilatation de l'anode durant la lithiation, on doit utiliser le volume de matériel actif à expansion complète (Obrovac et al. 2007).



**Figure 3.11** Mesure de la capacité en décharge (C/24) d'une pile lithium-ion commerciale de format 18650 (source : Pihsiang Energy Technology Co.) de capacité nominale de 1100 mAh, #C1314A

Il est possible d'estimer le gain de capacité qu'une pile dans laquelle on remplace l'anode de graphite par une anode de silicium. Pour notre calcul, nous utiliserons d'abord une pile de format 18650 ayant une cathode de  $\text{LiFePO}_4$  et une anode de graphite (tableau 3.4).

**Tableau 3.4** Calcul du volume de matériel actif dans une pile de format 18650 ayant une anode de graphite

		Chargé		Déchargé	
		C	LiFePO <sub>4</sub>	LiC <sub>6</sub>	FePO <sub>4</sub>
Capacité spécifique	mAh/g	372	170	---	---
Densité	g/cm <sup>3</sup>	2.26	3.60	2.20	3.68
Masse molaire	g/mol	12.01	157.76	79.01	150.82
Capacité	mAh	1100	1100	1100	1100
Poids matériel actif	g	2.96	6.47	3.24	6.19
Volume matériel actif	cm <sup>3</sup>	1.31	1.80	1.47	1.68
Volume matériel actif	cm <sup>3</sup>		3.11		3.15
Volume pile	cm <sup>3</sup>		16.5		16.5

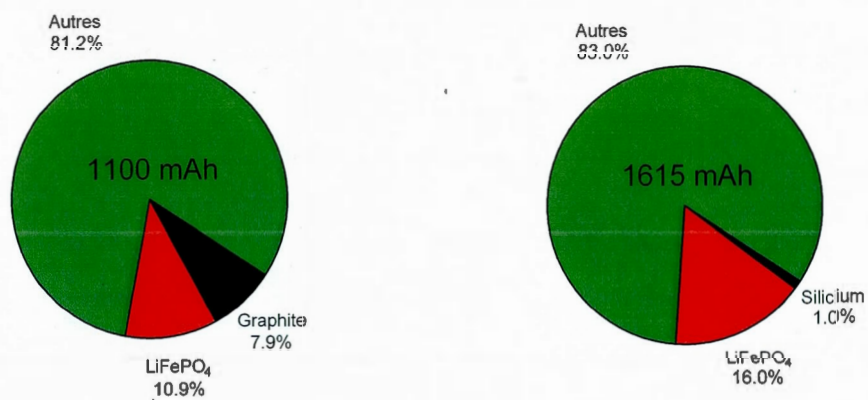
On obtient ainsi que les matériaux actifs d'électrode occupent un volume à expansion complète d'environ 3.15 cm<sup>3</sup> dans une pile 18650, soit environ 20% du volume total de la pile. Le reste du volume est occupé par le liant, les additifs de carbone, l'électrolyte, le séparateur, les collecteurs de courant, les isolants et le boîtier. En posant l'hypothèse que le volume occupé par ceux-ci devrait rester le même, on peut optimiser le balancement de la pile avec anode de silicium (tableau 3.5).

**Tableau 3.5** Calcul du volume de matériel actif dans une pile de format 18650 ayant une anode de silicium

		Chargé		Déchargé	
		Si	LiFePO <sub>4</sub>	Li <sub>22</sub> Si <sub>5</sub>	FePO <sub>4</sub>
Capacité spécifique	mAh/g	4200	170	---	---
Densité	g/cm <sup>3</sup>	2.33	3.60	1.18	3.68
Masse molaire	g/mol	28.09	157.76	293.13	150.82
Capacité	mAh	1615	1615	1615	1615
Poids matériel actif	g	0.39	9.50	0.80	9.08
Volume matériel actif	cm <sup>3</sup>	0.17	2.64	0.68	2.47
Volume matériel actif	cm <sup>3</sup>		2.80		3.15
Volume pile	cm <sup>3</sup>		16.5		16.5

En changeant l'anode de graphite par une anode de silicium (figure 3.12), on pourrait augmenter d'environ 47% la capacité de stockage du lithium, cependant le voltage de la pile passerait de 3.2 à 3.0 V (soit une augmentation totale de 38% de la densité d'énergie).



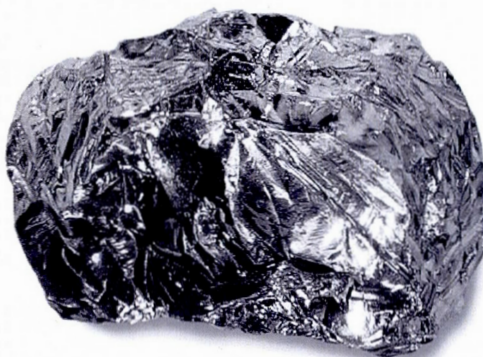


**Figure 3.12** Effet d'un changement d'anode sur la capacité de la pile

## CHAPITRE IV

### LE SILICIUM COMME MATÉRIAU D'ANODE

Le silicium offre une capacité de stockage théorique nettement supérieure à celle du carbone : il montre une capacité de stockage du lithium de plus de 10 fois supérieure au graphite (silicium : 4200 mAh/g et graphite : 372 mAh/g) (figure 3.9 et tableau 3.2).

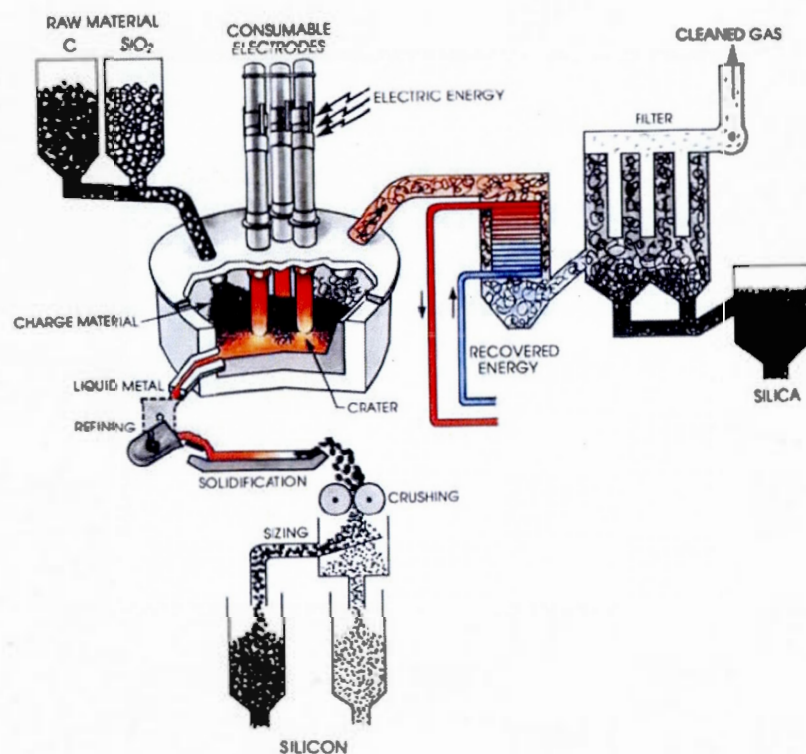


**Figure 4.1** Morceau de silicium

Le silicium peut être obtenu par réduction carbothermique du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) dans un four à arc (Dosaj et al. 2000) ou par décomposition thermique de précurseurs gazeux tels le trichlorosilane ( $\text{SiHCl}_3$ ) ou le silane ( $\text{SiH}_4$ ) dans le procédé Siemens (Runyan 2000).

#### 4.1 Synthèse du silicium par le procédé carbothermique

Le silicium est obtenu par réduction carbothermique du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) dans un four à arc (figure 4.2) selon la réaction globale suivante :



**Figure 4.2** Procédé de fabrication du silicium (Schei et al. 1998)

Un four à arc typique possède un creuset ayant un diamètre d'environ 10 mètres (figure 4.3). Son creuset est rempli, de façon continue, avec la charge de matières premières (quartz, charbon, copeaux de bois) (Dosaj et al. 2000). Le four possède trois électrodes de carbone qui sont submergées dans la charge et qui fournissent un courant triphasé chauffant le contenu du four. La température de la charge atteint environ  $2000^\circ\text{C}$  dans la zone la plus chaude. À cette température, le dioxyde de silicium est réduit en silicium liquide par le carbone. Le silicium liquide est récupéré dans une poche à partir du trou de coulée à la base

du four (figure 4.4). Le silicium est purifié dans la poche de coulée par injection de gaz à travers une tuyère ( $O_2+N_2$ ) ou par ajout d'un laitier synthétique ( $SiO_2+CaO$ ) afin de diminuer sa teneur en calcium et en aluminium (Dosaj et al. 2000). Après purification, le silicium liquide est coulé dans des moules afin de le solidifier (figure 4.5), puis il est concassé selon la spécification du client (figure 4.6).



**Figure 4.3** Ajout de matières premières dans le four à arc (Timminco 2008)



**Figure 4.4** Drainage du silicium liquide produit dans le four à arc (Timminco 2008)



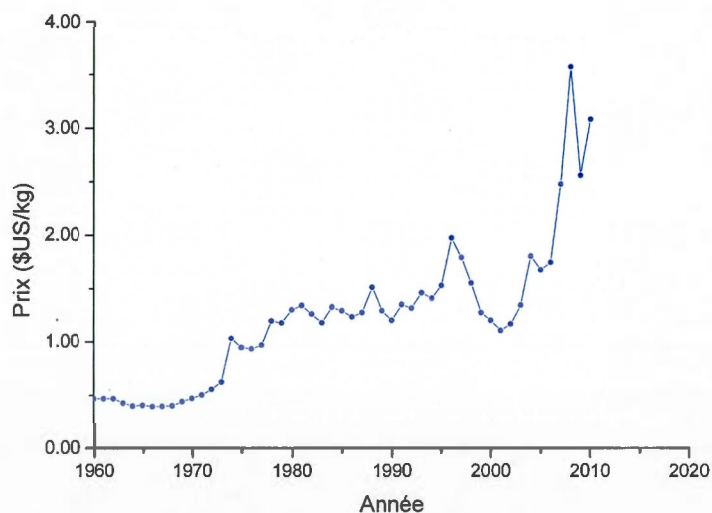
**Figure 4.5** Coulée du silicium liquide dans des moules de fonte (Timminco 2008)





**Figure 4.6** Morceaux de silicium métallurgique

La pureté typique du silicium d'origine métallurgique est d'environ 97 à 99 %Si. Les principales impuretés sont le fer (Fe), l'aluminium (Al), le calcium (Ca) et le titane (Ti). Les principaux joueurs industriels dans le domaine du silicium métallurgique sont Globe Specialty Metals (USA), Simcoa (Australie), Elkem (Norvège), FerroAtlantica (Espagne) et Dow Corning (USA). La Chine compte également plusieurs petits producteurs qui forment, une fois rassemblés, l'une des plus importantes sources d'approvisionnement. Le prix typique du silicium métallurgique est actuellement d'environ 3\$/kg (figure 4.7).

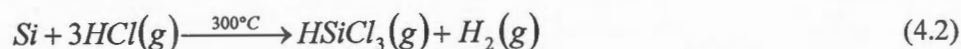


**Figure 4.7** Prix annuel moyen du silicium métallique 1960-2010 (USGS 2012)

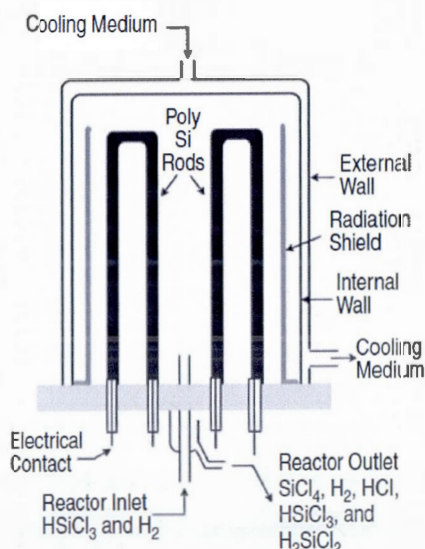
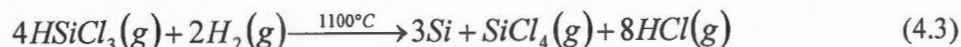
Pour obtenir du silicium de haute pureté, on a recours au procédé Siemens (Li et al. 2011)(Masatomo et al. 2013).

#### 4.2 Synthèse du silicium de grade électronique par le procédé Siemens

Le silicium utilisé dans le domaine des semiconducteurs doit être extrêmement pur (99.999999 %Si ou 9N : figure 4.9). Cette pureté est obtenue par une purification chimique du silicium métallurgique (Schei et al. 1998). Dans une première étape, le silicium métallurgique doit être transformé en précurseur gazeux :



Le trichlorosilane ( $\text{HSiCl}_3$ ) est ensuite purifié par distillation et reconverti sous forme métallique par décomposition thermique en présence d'hydrogène dans un réacteur Siemens (Filtvedt et al. 2012) (figure 4.8) :



**Figure 4.8** Réacteur Siemens pour déposition de vapeur chimique (Jiao et al. 2011)



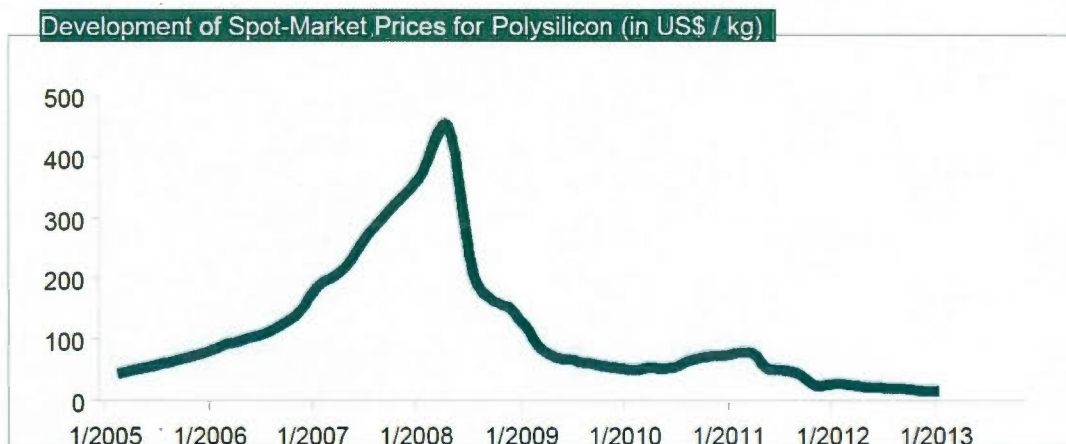


**Figure 4.9** Silicium polycristallin 9N obtenu dans un réacteur Siemens

Les principales compagnies dans ce domaine sont Hemlock Semiconductor (USA), Wacker Chemie (Allemagne), Tokuyama (Japon) et MEMC (USA) (Yasuda et Okabe 2010). La compagnie REC (USA) utilise une variante du procédé Siemens qui utilise la décomposition thermique du silane (Filtvedt et al. 2012) :



Le silicium provenant du procédé Siemens est communément appelé « polysilicium ». On considère deux grades : le grade électronique (EG, polysilicium vierge utilisé dans la croissance de monocristaux pour la fabrication de gaufres monocristallines : procédés de fusion de zone (Rost et al. 2012) et croissance Czochralski (Bukowski 2013, Kakimoto 2013)) et le grade photovoltaïque (PVG, polysilicium d'une pureté >9N utilisé dans la fabrication de gaufres mono et multicristallines). Le PVG est principalement constitué des rebuts de la fabrication de monocristaux (les bouts de lingots : « tops and tails ») et de la surcapacité des usines de fabrication de polysilicium. Son prix « spot » actuel (« PV grade polysilicon spot price ») est d'environ 20\$US/kg, il a cependant varié de façon importante durant les dernières années lors d'une pénurie créée par la bulle spéculative dans le secteur du photovoltaïque en 2006-2008 (figure 4.10).

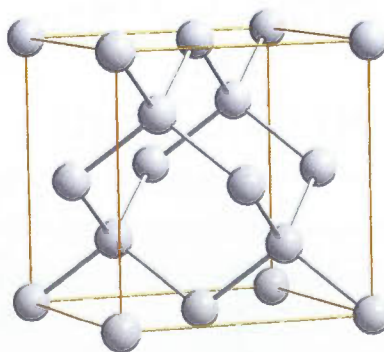


**Figure 4.10** Prix « spot » du polysilicium de grade photovoltaïque (Staudigl 2013)

L'approvisionnement direct chez les fabricants de polysilicium sous contrat long terme est souvent préférable car il garantit un approvisionnement régulier à un prix ferme. Les clauses financières de ces contrats sont confidentielles, cependant, les prix sont réputés se situer dans la fourchette entre 30 et 60\$US/kg.

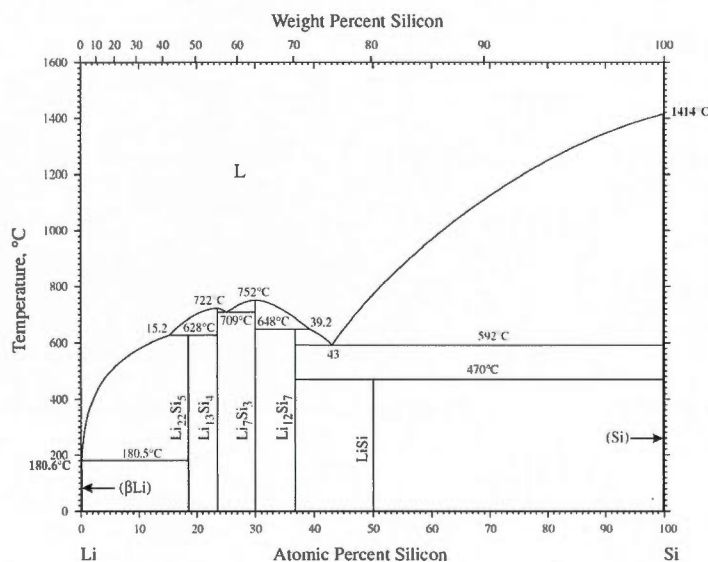
#### 4.3 Diagramme d'équilibre binaire Li-Si

Le silicium possède une structure diamant (figure 4.11) : sa maille est cubique à faces centrées et la moitié des huit sites tétraédriques sont occupés.



**Figure 4.11** Structure diamant du silicium

La figure 4.12 présente le diagramme de phase Li-Si ainsi que les différents composés intermétalliques formés durant la lithiation du silicium ( $\text{LiSi}$ ,  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ , et  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ).



**Figure 4.12** Diagramme de phase binaire Li-Si (Okamoto 2009)

On peut remarquer dans la figure 4.12 que le composé contenant le plus de lithium est le  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  (52 %Li p/p).

#### 4.3.1 Calcul de la capacité théorique de stockage

La capacité d'un matériau d'électrode est la quantité de charges électriques qu'il peut fournir (ou accepter). Elle est proportionnelle à la stoechiométrie de l'intercalant et donnée par la formule suivante (tirée de la loi de Faraday) :

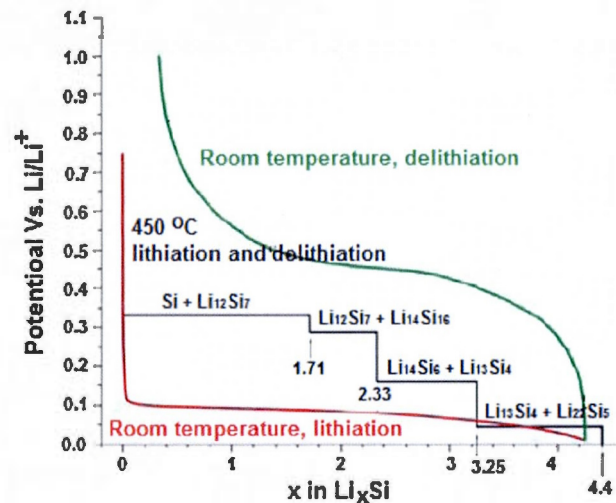
$$\frac{\Delta q}{\Delta m} = \frac{zF}{(3.6)M} \quad (4.5)$$

où  $F$  la constante de Faraday (96 485 C/mol),  $z$  le nombre d'électrons échangés par mole de matériau électrochimiquement actif,  $M$  (g/mol) la masse molaire du matériau actif. Ainsi, pour le silicium, on obtient une capacité théorique de 4200 mAh/g (Boukamp et al. 1981) :

$$\frac{\Delta q}{\Delta m} = \frac{(22 \text{ mol}) \left( 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)}{(5 \text{ mol}) \left( 28.0855 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \left( 3.6 \frac{\text{C}}{\text{mAh}} \right)} = 4198 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad (4.6)$$

#### 4.3.2 Potentiel d'électrode vs. Li/Li<sup>+</sup>

Selon le diagramme de phase Li-Si (figure 4.12), lorsque le lithium s'insère dans le silicium, le silicium passe à travers une série de transformations de phases (LiSi, Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>, Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>, Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>, et Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>) correspondants à des plateaux de voltage (Boukamp et al. 1981). Cependant, ce phénomène ne survient qu'à haute température. À la température ambiante, le silicium cristallin passe à travers une transition cristalline/amorphe durant la première lithiation et reste amorphe par la suite (figure 4.13).



**Figure 4.13** Lithiation électrochimique du silicium à 450°C (noir) et température ambiante (rouge et vert) (Wu et Cui 2012)

#### 4.3.3 Calcul de l'expansion volumique

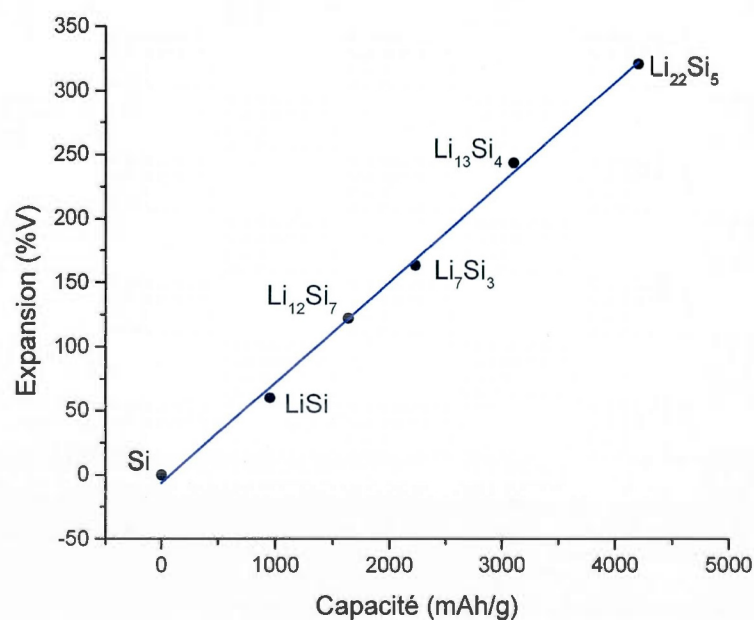
L'expansion volumique ( $\xi$ ) du matériel actif de l'anode durant la charge peut être définie par l'équation 4.7 (Obrovac et al. 2007) où  $v_f$  est le volume final de l'alliage Li-Si et  $v_o$ , le volume initial du silicium.

$$\xi = \frac{v_f - v_o}{v_o} \times 100\% \quad (4.7)$$

Le tableau 4.1 fournit les données de la structure cristalline, du volume de maille par atome de silicium, l'expansion volumique correspondante et la capacité spécifique de chaque intermétallique formé durant la lithiation. On obtient une expansion volumique maximale de 320% pour le composé  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  (figure 4.14).

**Tableau 4.1** Données de structure cristalline du système Li-Si

<i>Phase</i>	<i>Composition (at. % Si)</i>	<i>Symbole de Pearson</i>	<i>Volume par Si (Å<sup>3</sup>)</i>	<i>Expansion (%)</i>	<i>Capacité (mAh/g)</i>
(βLi)	0.0	<i>cI2</i>	---	---	---
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	18.5	<i>cF432</i>	82.4	320%	4199
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	23.5	<i>oP24</i>	67.3	243%	3101
$\text{Li}_7\text{Si}_3$	30.0	<i>hR7</i>	51.5	163%	2227
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	36.8	<i>oP152</i>	43.5	122%	1636
LiSi	50.0	<i>tI</i>	31.4	60%	954
(Si)	100.0	<i>cF8</i>	19.6	0%	0



**Figure 4.14** Expansion volumique durant la lithiation du silicium



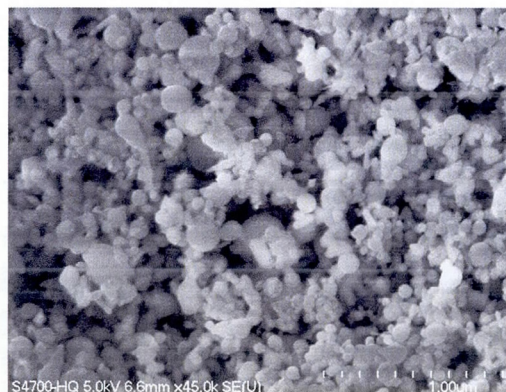
Malgré que chaque composé intermétallique ait une structure cristalline différente, la figure 4.14 montre que le volume varie linéairement avec la quantité de lithium dans la structure.

#### 4.4 Stratégies pour la fabrication d'une anode de silicium

L'important changement volumique du silicium provoque une dégradation rapide de la capacité de la pile : donc une faible durée de vie. Certaines approches nous semblent plus prometteuses et seront étudiées dans le but d'améliorer les caractéristiques de l'anode de silicium en cyclage : utilisation de nanoparticules, d'alliages à base de silicium, de nanofilaments ou de films minces.

##### 4.4.1 Nanoparticules de silicium

L'utilisation de nanomatériaux a été proposée pour fabriquer une anode de silicium (Li et al. 1999). Il y a plusieurs avantages à utiliser des poudres nanométriques ( $0.01$  à  $0.10\ \mu\text{m}$ ) de silicium par rapport à des poudres plus grossières ( $1$  à  $10\ \mu\text{m}$ ). Les nanoparticules de silicium (figure 4.15) peuvent accommoder plus facilement la déformation provenant de la lithiation/délithiation de l'anode sans fissurer. Ainsi, il y a une amélioration de la tolérance aux contraintes mécaniques et une durée de vie de l'anode. La mécanique de la rupture montre effectivement que les fissures dans les nanoparticules ne peuvent atteindre la taille critique à leur propagation (la dimension des nanoparticules étant plus petite que la taille critique) (Liu et al. 2012).



**Figure 4.15** Nanoparticules de silicium synthétisées par « laser-induced silane gas reaction » (Aldrich)

Les nanoparticules de silicium fournissent également plus de surface et une distance plus courte pour la diffusion du lithium : ceci permet des vitesses de charge et de décharge plus élevées. Cependant, elles sont également plus affectées par le phénomène de passivation des particules de silicium avec l'électrolyte (Solid-Electrolyte Interphase ou SEI) (Zhang 2011).

#### 4.4.2 Matériaux composites à base de silicium

Un autre concept consiste à former des alliages de silicium ou des composites en formant une fine dispersion de silicium dans une matrice inerte (ou moins active) vis-à-vis le lithium. L'importante expansion volumique du silicium se retrouve ainsi soit diminuée (par dilution), soit accommodée par un matériel plus souple, empêchant la pulvérisation de l'anode et maintenant un bon contact électrique (Zhang 2011).

##### 4.4.2.1 Alliages binaires

En formant un alliage de silicium (Si) avec un élément ductile (Él), on peut améliorer la ténacité du silicium et sa résistance à la fissuration. En effet, les composés intermétalliques  $\text{Si}_x\text{M}_y$  (où M est un élément inactif,  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{etc.}$ ) peuvent être utilisés comme matériaux d'anode. On croit ainsi que l'élément inactif fournit une matrice conductrice électronique et que l'on peut accommoder du moins partiellement les dommages générés par les cycles d'expansion/contraction de la lithiation des particules de  $\text{Li}_x\text{Si}$ . Une approche similaire a été développée pour les alliages d'étain (Xue et al. 2010).

On peut fabriquer des alliages par broyage à haute énergie (HEBM : figure 4.16) tels  $\text{Si}_x\text{Fe}_y$  et  $\text{Si}_x\text{Ni}_y$  (Wang et al. 2000). L'avantage des alliages broyés mécaniquement (« mechanical alloying ») est de pouvoir fabriquer de nouveaux alliages en phase solide qui sont hors équilibre (donc normalement impossible à fabriquer).



**Figure 4.16** Broyeur SPEX (SPEX CertiPrep) et plat de broyage en carbure de tungstène

On peut également obtenir les alliages Si-Él par procédé pyrométallurgique. Ainsi, on doit fondre le silicium à une température supérieure à 1500°C et y ajouter des éléments d'alliage (figure 4.17).



**Figure 4.17** Fusion du silicium dans un four à induction de 200 kW équipé d'un creuset de graphite

La plupart des éléments chimiques ont un coefficient de ségrégation ( $k_{Él}$ ) très bas dans le silicium (tableau 4.2). Ceci signifie que le silicium qui se solidifie rejette les impuretés durant la cristallisation (c'est notamment une méthode de purification très efficace). La

microstructure des alliages de silicium est donc caractérisée par un mélange de cristaux de silicium primaires (pratiquement purs) entourés de silicides variés (figure 4.18).

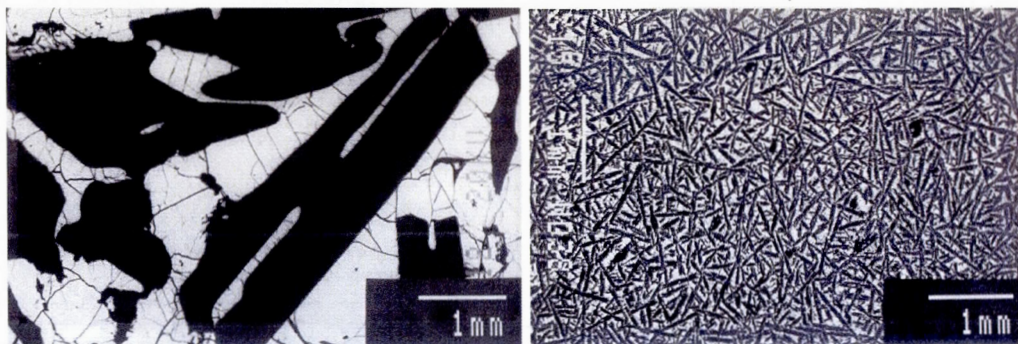
$$k_{\text{él}} = \frac{[\text{él}]_{\text{solide}}}{[\text{él}]_{\text{liquide}}} \quad (4.8)$$

**Tableau 4.2** Coefficients de ségrégation déterminés par le procédé de cristallisation Czochralski (Davis et al. 1980)

Élément	$k_{\text{él}}$
Al	0.03
B	0.8
Cr	0.000011
Cu	0.0008
Fe	0.0000064
Mg	0.0000032
Mn	0.000013
Ni	0.000032
P	0.35
Ti	0.000002
V	0.000004

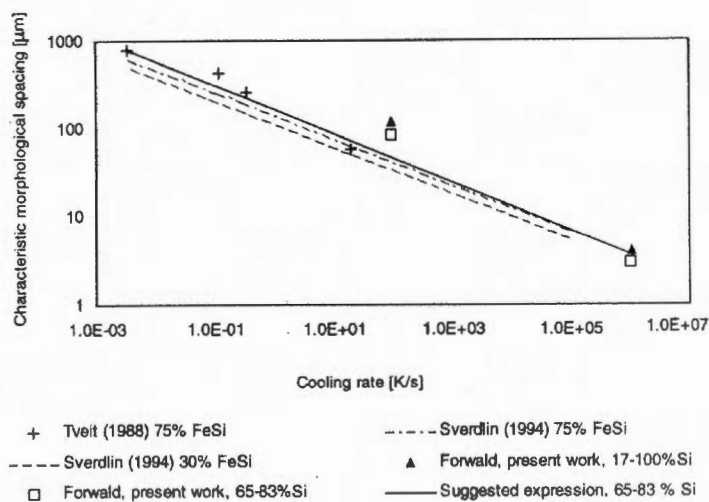
Pour solidifier l'alliage liquide, il doit être coulé en lingot ou atomisé par un jet d'eau ou de gaz. La technique de solidification fixe la vitesse de trempe de l'alliage ainsi que sa microstructure. La figure 4.18 montre la microstructure du ferrosilicium 75% obtenus pour des vitesses de solidification lente et rapide. Les grains primaires de silicium sont les zones noires dans la figure 4.18 et l'eutectique de Si/FeSi<sub>2</sub> sont les zones claires. La taille des grains équivalente pour la solidification lente (0.21°C/min) est de 784 µm et 59 µm pour la solidification rapide (1170°C/min).





**Figure 4.18** Taille de grains du ferrosilicium 75% obtenu à différentes vitesses de solidification : [gauche] 0.21°C/min , [droite] 1170°C/min (Schei et al. 1998)

Si notre intention est d'obtenir un mélange intime de silicium dans une matrice ductile d'eutectique Si-Él, la taille équivalente de grains doit être inférieure au micron : on doit donc opter pour un procédé de solidification ayant une trempe supérieure à  $10^2$ °C/s (figure 4.19).



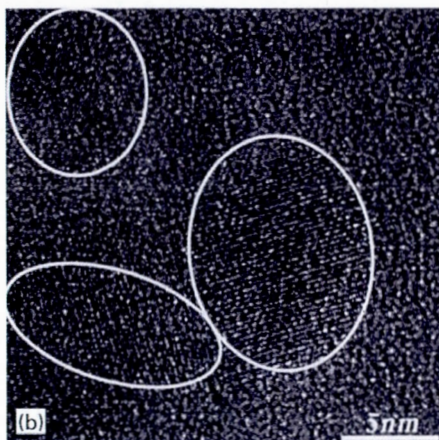
**Figure 4.19** Espacement des grains primaires de silicium vs. vitesse de trempe de différents alliages de silicium (Forwald et Arnberg 2001)

Des vitesses de trempe élevées peuvent être obtenues par atomisation du métal liquide à l'aide d'un jet d'eau ou de gaz ( $10^3$ - $10^4$ °C/s) ou par plasma induit ( $10^5$ °C/s).



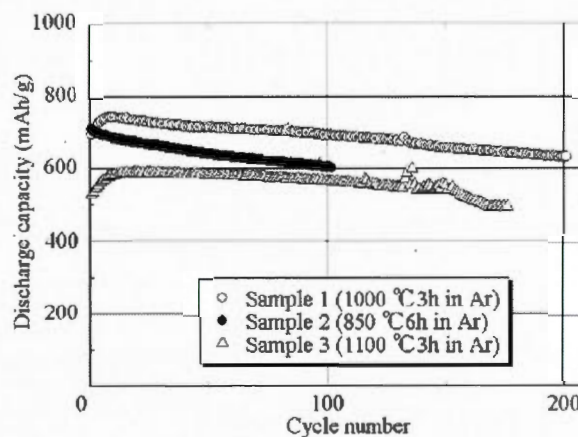
#### 4.4.2.2 Monoxyde de silicium ( $\text{SiO}_x$ )

L'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_x$ , avec  $x \sim 1$ ) est un matériau considéré comme pouvant être utilisé comme anode à haute capacité (Hwa et al. 2013). Le monoxyde de silicium est obtenu par déposition de vapeur à partir d'un mélange équimolaire de Si et de  $\text{SiO}_2$  chauffé sous un vide partiel ( $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  mbar) et à température élevée ( $>1250^\circ\text{C}$ ) (Corriu et Jutzi 1996). À l'aide de la réaction de dismutation du monoxyde de silicium ( $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$ ), le  $\text{SiO}_x$  peut former une dispersion de grains nanométriques de silicium dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  (figure 4.20).



**Figure 4.20** Image TEM d'un échantillon de  $\text{SiO}_x$  recuit à  $1300^\circ\text{C}$  durant 1 heure (Mamiya et al. 2001)

À cause de sa teneur moins élevée en silicium, l'anode de  $\text{SiO}_x$  démontre une expansion volumique plus faible durant les cycles charge/décharge. Sa capacité théorique reste cependant élevée (1338 mAh/g), mais son efficacité coulombique au premier cycle de charge est faible et sa conductivité électronique est basse (Guerfi et al. 2011). Une capacité réversible d'environ 700 mAh/g a été rapportée (figure 4.21) (Morita et Takami 2006).



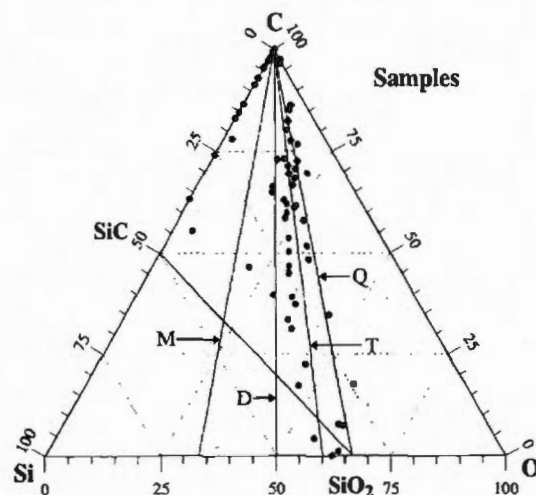
**Figure 4.21** Stabilité de la capacité de différents échantillons de  $\text{SiO}_x$  en cyclage (Morita et Takami 2006)

Malgré que de hautes capacités spécifiques et qu'une meilleure stabilité au cyclage soient obtenues avec ce type d'anode, le  $\text{SiO}_x$  démontre une grande capacité irréversible sur le premier cycle (environ 50%), ceci n'est pas désirable en pratique dans le montage des piles lithium-ion. La haute capacité irréversible est due à la formation d'un silicate de lithium irréversible ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) (Chang et al. 2012).

#### 4.4.2.3 Composites Si/C

Les mélanges composites de silicium et de carbone (Si/C) peuvent être préparés à partir de la pyrolyse de matériaux précurseurs, comme des polysiloxanes (Fukui et al. 2013). Le carbone est utilisé comme matrice à cause de sa souplesse, sa faible densité et sa bonne conductivité électrique.

Les matériaux résultants de la pyrolyse de polysiloxane forment des mélanges ternaires amorphes de Si-O-C. Leurs performances électrochimiques sont expliquées en construisant un triangle de Gibbs pour Si, C et O (figure 4.22). On obtient ainsi des capacités réversibles augmentant de 340 mAh/g pour le carbone pur, à un maximum de 890 mAh/g pour la composition 25 %Si, 45 %C et 30 %O. On trouve également que la teneur en oxygène augmente la capacité irréversible et le potentiel de décharge (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) (Xing et al. 1997).

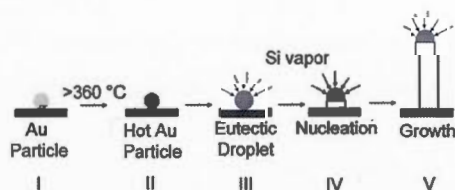


**Figure 4.22** Diagramme ternaire Si-O-C montrant les échantillons analysés (Xing et al. 1997)

On peut aussi obtenir des composites Si/C par broyage mécanique d'un mélange de silicium et de polymères suivi par une pyrolyse (Zhang et al. 2004). Cependant, les composites Si/C ne parviennent pas à éliminer la perte de capacité en cyclage.

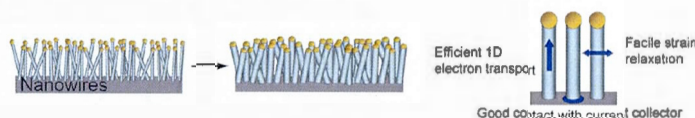
#### 4.4.3 Nanofilaments de silicium

Afin de mieux accommoder l'expansion volumique et éviter la perte de capacité durant cyclage, une électrode utilisant des nanofilaments fixés à un collecteur de courant a été développée (Chan et al. 2009). Les nanofilaments possèdent un bon contact électrique parce qu'ils sont rattachés à un collecteur de courant où leur croissance a été effectuée par la décomposition thermique du silane ( $\text{SiH}_4$ ) en présence d'un catalyseur (Au) (figure 4.23).



**Figure 4.23** Schéma de synthèse des nanofilaments de silicium (Chan et al. 2009)

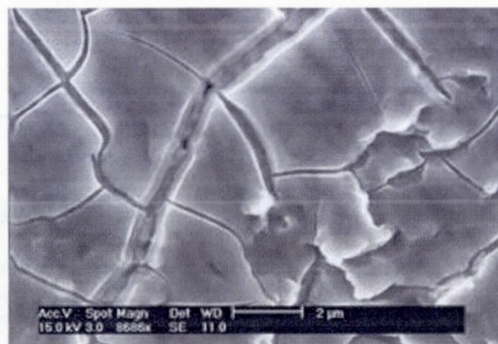
L'expansion volumique radiale des nanofilaments durant la lithiation n'est pas contrainte, ainsi, le matériau n'accumule pas de stress mécanique et la décrépitation du silicium est limitée (figure 4.24). Ainsi, des nanofilaments de silicium développés sur un collecteur de courant en acier inoxydable ont démontré des capacités en décharge stables plus élevées que 3000 mAh/g (Chan et al. 2008).



**Figure 4.24** Schéma du concept d'une anode formée de nanofilaments de silicium (Wu et Cui 2012)

#### 4.4.4 Film mince de silicium

Une anode composite contient normalement de 10 à 20% de liant et d'additif de carbone tandis que les films minces de silicium n'en contiennent pas, augmentant ainsi leur capacité spécifique. L'épaisseur du film est d'une grande importance pour sa durée de vie. En effet, l'expansion du film de silicium durant la lithiation n'est pas contrainte dans son épaisseur mais l'est latéralement. Ainsi, des contraintes de compression se forment et provoquent le décollement et la fissuration du film après quelques cycles (figure 4.25). La diminution de l'épaisseur du film améliore les performances en cyclage mais diminue sa capacité surfacique (ou son « loading ») (mAh/cm<sup>2</sup>) (Zhang 2011).



**Figure 4.25** Fissuration d'un film de silicium amorphe de 250 nm après le premier cycle charge/décharge (Maranchi et al. 2006)



Un film amorphe de silicium de 250 nm d'épaisseur a été étudié (Maranchi et al. 2006). Après un cyclage entre 0.02 et 1.2 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  avec un courant de C/2.5, on a mesuré une capacité initiale en charge de 4100 mAh/g, un résultat proche de la capacité théorique du silicium. On a ensuite mesuré une capacité de décharge de 3800 mAh/g qui est restée stable pour 29 cycles. Ensuite, la capacité a diminuée de façon importante pour atteindre 1800 mAh/g au 40<sup>e</sup> cycle.

#### 4.5 Critères à rencontrer pour la sélection d'une anode à base de silicium

Les principaux critères à satisfaire pour considérer le silicium pour les applications dans les piles Li-ion sont principalement (1) la capacité spécifique et (2) la stabilité en cyclage. Pour être concurrentielle avec le graphite, l'anode de silicium doit démontrer une capacité spécifique élevée (1000 mAh/g minimum) (Yoshio et al. 2005). De plus, l'anode de silicium doit avoir une bonne durée de vie, le nombre de cycles minimum à obtenir pour les applications pratique est de 500 cycles avec une perte de capacité maximale de 20%.

En deuxième lieu, on doit considérer des aspects plus secondaires comme le coût du matériel, la technologie de mise en forme, l'acceptabilité environnementale du matériel et de son procédé de fabrication et, finalement, son impact sur la sécurité de la pile. Le silicium brut est disponible commercialement et son prix est concurrentiel avec le graphite (figure 4.7), il faut cependant inclure dans les coûts reliés à la technologie de mise en forme du matériel actif (broyage, plasma induit, etc.), ceux-ci peuvent devenir rapidement prohibitifs. Du point de vue de l'acceptabilité environnementale, la production de silicium métallurgique ne produit aucun rejet toxique ou dangereux (il n'y a pas non plus de rejets industriels à enfouir). Le seul point négatif au procédé est la production d'une grande quantité de  $\text{CO}_2$  provenant du procédé de réduction carbothermique (c'est cependant le seul procédé industriel connu). Le principal inconnu est l'aspect sécuritaire de l'anode de silicium.

Hydro-Québec a décidé d'approfondir les recherches sur le silicium parce qu'il constitue un candidat sérieux pour l'augmentation de la densité d'énergie de la pile Li-ion. La méthode de mise en forme privilégiée est la fabrication d'une anode composite à partir de nanoparticules de silicium. Cette technologie pourrait en effet être introduite rapidement sur le marché et concurrencer le rapport qualité/prix du graphite.

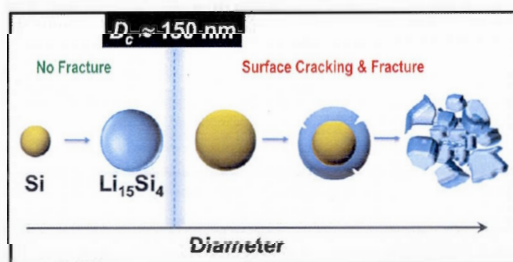


## CHAPITRE V

### MÉTHODES DE SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX D'ANODE

Lorsqu'on parle de nanopoudres, on réfère normalement à des particules dont la dimension est inférieure à 100 nm. La taille nanométrique de ces particules est généralement considérée comme bénéfique à l'une des propriétés du matériau (mécanique, optique, électrique, chimique, magnétique et/ou électronique).

Les nanoparticules de silicium exhibent la propriété mécanique de superplasticité (Abel et al. 2012) : le solide cristallin est déformé bien au-delà de sa résistance normale (généralement après 200 % de déformation). Le diamètre critique à partir duquel la fissuration des particules de silicium n'est plus observée après lithiation a pu être déterminé (Liu et al. 2012). Ce diamètre est d'environ 150 nm pour des particules sphériques (figure 5.1).



**Figure 5.1** Effet du diamètre sur la fracturation des particules de silicium durant la lithiation (Liu et al. 2012)

Plusieurs routes de synthèse ont été développées pour la fabrication des matériaux de batterie, on compte parmi celles-ci : les réactions à l'état solide (Lu et al. 2009), le procédé

sol-gel (Dominko et al. 2006), la synthèse hydrothermale (Yang et al. 2001), la co-précipitation (Arnold et al. 2003), le procédé polyol (Kim et Kim 2006), la microémulsion (Myung et al. 2004), la technologie spray solution (Konstantinov et al. 2004), la synthèse par micro-onde (Zhang et al. 2009), la méthode solvothermique (Yang et al. 2009), le procédé de micelle inversée (Hwang et al. 2009) ou le procédé de fabrication d'alliage mécanique (Kim et al. 2005).

Les méthodes utilisées pour fabriquer des poudres peuvent être classées en deux grandes catégories : la fragmentation ou la condensation (Cabane 2003). Parmi ces deux catégories, certaines s'appliquent mieux au silicium :

- Les méthodes de fragmentation (broyage et micronisation (Zaghib et al. 2010), atomisation (Zhao et al. 2012)) sont classiques et efficaces jusqu'à des tailles de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  pour l'atomisation, de 1  $\mu\text{m}$  pour le broyage à sec ou d'environ 100 nm pour le broyage humide;
- Les méthodes de condensation (photodécomposition au laser (Cannon et al. 1982), synthèse par plasma induit (Boulos 2004)) sont efficaces pour obtenir des particules de très petites tailles (20 nm à 1  $\mu\text{m}$ ), pour synthétiser des particules de matériaux difficiles à broyer, ou pour synthétiser des particules de compositions et de structures complexes (structures coeur-écorce, formes sphériques, etc.).

### 5.1 Synthèse des nanopoudres par broyage mécanique

Le broyage est une opération consistant à diviser un solide et a pour conséquence l'augmentation de sa surface spécifique (surface développée de la poudre par unité de masse). Le broyage mécanique s'applique bien aux matériaux fragiles (comme le silicium). La fragmentation des solides peut avoir lieu par voie sèche ou humide. L'inconvénient principal de ces méthodes est la contamination par les produits d'érosion des pièces mécaniques utilisées.

### 5.1.1 Broyage à sec (Dry milling)

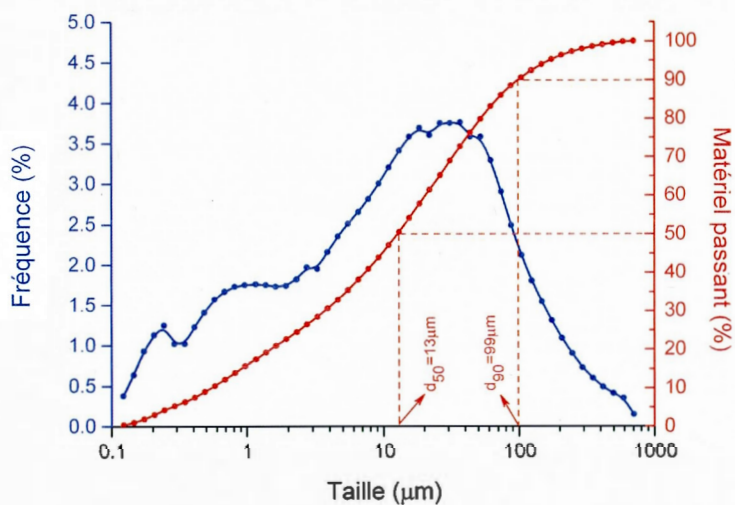
Il existe une grande variété de broyeurs de matériaux secs. Les principales caractéristiques à considérer pour la sélection d'une méthode de broyage à sec sont la distribution granulométrique finale, la nature du média de broyage pouvant contaminer le matériau (normalement pour le silicium : oxyde de zirconium ou carbure de tungstène) ainsi que la capacité à augmenter l'échelle de production de la technologie de broyage. La limite inférieure de particule pouvant être atteinte par les méthodes de broyage par voie sèche est de l'ordre du micron.

#### 5.1.1.1 Broyeur à disques et anneaux oscillants

Dans les broyeurs du type à disques et anneaux oscillants, le broyage se fait par les mouvements circulaires à l'horizontale du disque et des anneaux dans un plat de broyage oscillant. Les anneaux et le disque (figure 5.2) pulvérisent l'échantillon sous des effets intenses de choc, d'écrasement et de friction. L'appareil est capable de broyer rapidement un matériel grossier ( $< 13\text{mm}$ ) en une poudre fine ( $d_{50} \sim 13\mu\text{m}$ ) (figure 5.3). Le dispositif est fabriqué en carbure de tungstène (WC) afin de minimiser l'abrasion et la contamination de l'échantillon.



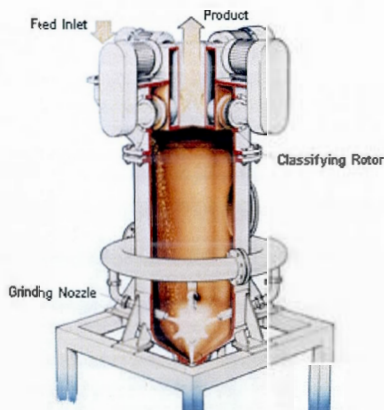
**Figure 5.2** Broyeur à disques et anneaux oscillants en carbure de tungstène (Fritsch)



**Figure 5.3** Distribution granulométrique de silicium après 300 secondes de broyage

#### 5.1.1.2 Broyeur à jets (Hosokawa)

Dans un broyeur à jets (figures 5.4 et 5.5), les particules à broyer sont maintenues dans un lit fluidisé dans lequel des jets d'air (ou d'azote) pressurisés se croisent à la vitesse du son au centre de la chambre de broyage. Les particules suspendues dans le lit fluidisé sont accélérées dans les jets et subissent un impact particule-particule au point de focalisation des jets. Puisque les particules se pulvérisent en entrant en collision avec elles-mêmes, aucune contamination n'est générée.



**Figure 5.4** Principe de fonctionnement du broyeur à jets (Hosokawa)

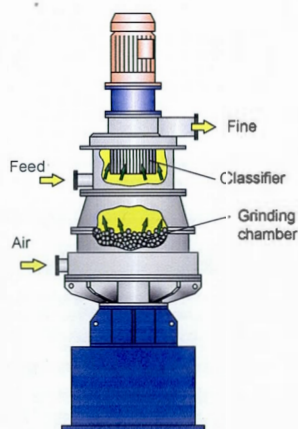
Après fragmentation, les particules sont transportées pneumatiquement jusqu'au classificateur. Le classificateur sépare les particules fines des grosses. Les particules trop grosses retournent dans la zone de broyage pour être retraitées.



**Figure 5.5** Broyeur à jets AFG 100 / 50 ATP (Hosokawa)

#### 5.1.1.3 Broyeur à attrition

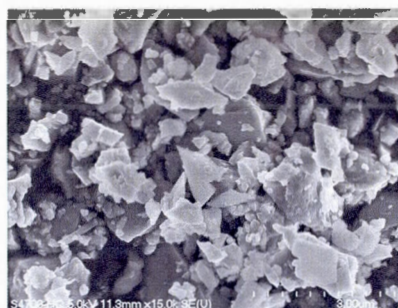
Le broyeur Pulvis (figure 5.6) est un broyeur à attrition. La matière première est broyée par un média de broyage agité (billes en oxyde de zirconium), combinant des forces d'impact et de friction. Le flux de gaz injecté à la base du broyeur transporte et refroidit les particules à travers le média de broyage. Les particules ainsi broyées sont transportées pneumatiquement jusqu'au classificateur. Le classificateur sépare les particules fines des grosses. Les particules trop grosses retournent dans la zone de broyage pour être retraitées.



**Figure 5.6** Broyeur de type Pulvis (Hosokawa)

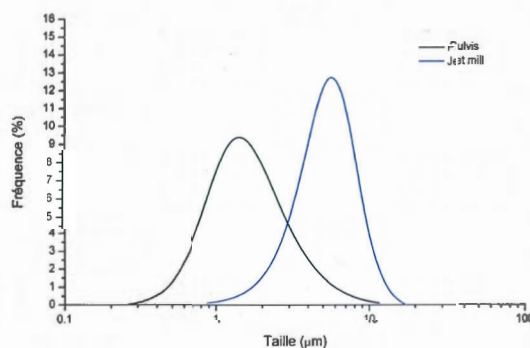


La figure 5.7 montre une image MEB des particules de silicium obtenues par cette technique.



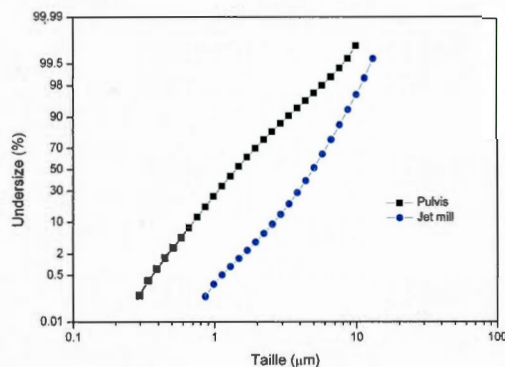
**Figure 5.7** Image MEB de silicium broyé à l'aide du système Pulvis 250

Le broyeur Pulvis produit typiquement de particules plus fines que le broyeur à jets. La figure 5.8 montre la distribution de fréquence des particules de silicium pour le broyage au « jet mill » et au « Pulvis » à l'aide du système de diffraction au laser.



**Figure 5.8** Distribution de la taille des particules de silicium

En représentant la figure 5.8 de façon différente, on obtient la distribution de taille des particules par rapport au cumulatif du matériel passant (sur une échelle gaussienne) (figure 5.9). Avec ce type de graphique, on peut facilement déterminer le  $d_{50}$  (taille de particule moyenne) et le  $d_{90}$  (taille typique des plus grosses particules) des distributions granulométriques.

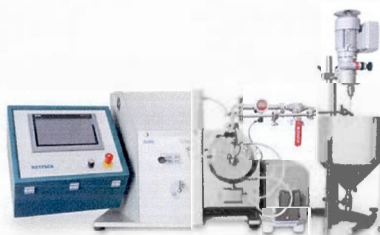


**Figure 5.9** Distribution log-normale de la taille des particules de silicium

### 5.1.2 Broyage humide (Wet milling)

Le broyage par voie humide emploie une chambre de broyage remplie de petites billes qui sont misent en mouvement par un agitateur à grande vitesse pour créer des forces de cisaillement et d'impact entre les particules (figure 5.10). Dans les broyeurs à billes, les forces déchirent les solides en suspension dans un liquide dès qu'ils sont pompés dans la chambre de broyage. Le mélange peut être utilisé directement pour épandage ou, si nécessaire, séché pour utilisation subséquente.

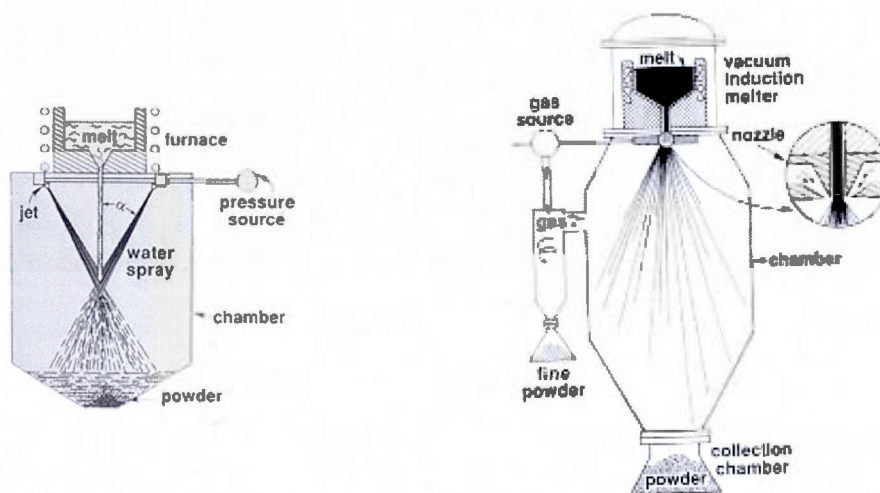
Il y a plusieurs avantages à utiliser le broyage par voie humide. La première raison pour choisir le broyage à billes est qu'il produit une distribution uniforme de tailles de particules à l'échelle micrométrique ou nanométrique. L'ajout d'un liquide permet également de réduire la tendance du matériau à s'agglomérer. Le liquide enrobe les particules, les empêchant de se ré-agglomérer.



**Figure 5.10** Système broyage par voie humide LabStar (Netzsch)

## 5.2 Atomisation de poudre

Le principe de base de l'atomisation des métaux et alliages liquides consiste à fondre le matériau dans un creuset sous atmosphère inerte et à le pulvériser dans une chambre d'atomisation (Zhao et al. 2012). Le jet de métal liquide est brisé en fines gouttelettes soit par des jets gazeux, soit par des jets d'eau (figure 5.11). Les fines gouttelettes se solidifient en plein vol et sont ensuite collectées au bas de la tour ou dans un cyclone.

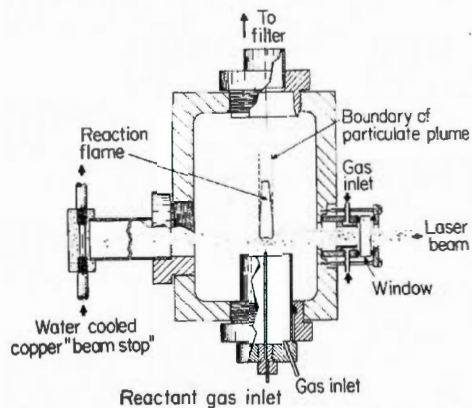


**Figure 5.11** Schéma de système d'atomisation de métal liquide à l'eau [gauche] ou au gaz [droite]

L'atomisation du métal liquide produit des particules de forme sphérique, ayant une microstructure ultrafine et homogène à cause d'un refroidissement rapide (trempe  $10^3$ - $10^4$ °C/s). Pour le silicium, on peut atteindre une taille de particule ( $d_{50}$ ) d'environ 50  $\mu\text{m}$ , ce qui est standard pour cette technologie (Hohmann 2011).

## 5.3 Photodécomposition du silane

Ce procédé utilise un laser de  $\text{CO}_2$  comme source thermique pour la décomposition d'un précurseur gazeux (figure 5.12). Le volume de réaction étant réduit, le procédé permet de maintenir un gradient de température élevé permettant un contrôle précis de la vitesse de nucléation, de la vitesse de croissance pour la formation d'une poudre nanométrique uniforme (Cannon et al. 1982).

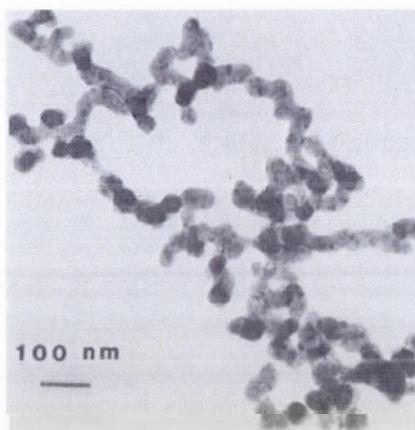


**Figure 5.12** Schéma de la cellule de synthèse de la poudre par photodécomposition au laser (Cannon et al. 1982)

La réaction de photodécomposition du silane est la suivante :



La poudre de silicium est sphérique, possédant un diamètre de 10 à 100 nm (figures 5.13 et 4.15). Ce type de poudre est extrêmement pure, l'impureté majeure étant l'oxygène de surface (Cannon et al. 1982).

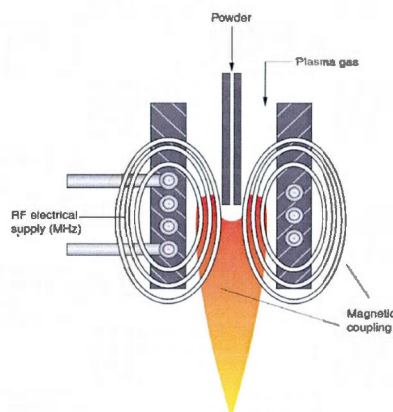


**Figure 5.13** Micrographie TEM d'une poudre produite par photodécomposition du silane (Cannon et al. 1982)

#### 5.4 Mise en forme de poudres par plasma induit

Si on fournit suffisamment d'énergie à un gaz, celui-ci peut être ionisé et devenir un fluide conducteur qu'on appelle plasma. Le plasma est le « quatrième état de la matière ». La température d'un plasma thermique est typiquement de 10 000 K. Les plasmas thermiques peuvent être générés à pression atmosphérique ou sous vide partiel pour une grande variété de gaz.

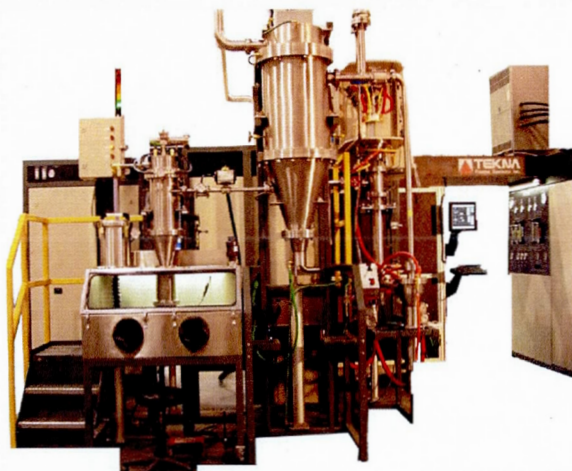
Un exemple typique de plasma thermique est la torche ICP (pour Inductively Coupled Plasma) utilisée dans les spectromètres pour l'analyse chimique (figure 5.14). Le plasma est ainsi obtenu par l'application d'un champ magnétique sur le gaz qui circule à l'intérieur de la bobine d'induction. Le plasma peut fournir la source d'énergie et l'environnement nécessaire à la synthèse chimique de matériaux avancés à haute température et sous atmosphère réductrice, oxydante ou inerte.



**Figure 5.14** Synthèse de nanopoudre au plasma (Boulos 2004)

Les deux principales applications des systèmes au plasma induit (figure 5.15) dans le domaine des poudres sont la sphéroïdisation de particules et la synthèse de nanoparticules.





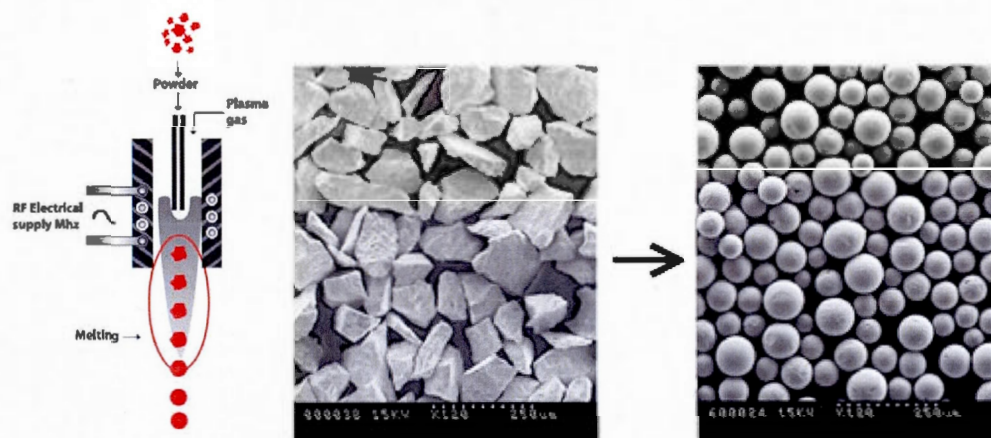
**Figure 5.15** Système d'induction plasma de 60 kW (Tekna) utilisé pour la synthèse de nanopoudres (Guo et al. 2010)

#### 5.4.1 Sphéroïdisation de poudres par plasma induit

Lorsqu'on réduit la taille de particule par broyage mécanique, on obtient des particules de forme angulaire (figure 5.7). De façon générale, le besoin industriel du procédé de sphéroïdisation découle de l'un des avantages suivant (Boulos 2004) :

1. Augmenter les propriétés d'écoulement de la poudre;
2. Augmenter la densité apparente de la poudre;
3. Éliminer la porosité interne et les fissures;
4. Changer la morphologie de la surface des particules;
5. Autres : améliorer la réflexion optique, la pureté chimique, etc.

La sphéroïdisation est un procédé de fusion « en vol ». La poudre de forme angulaire est introduite et fondue instantanément dans le plasma à haute température (figure 5.16). À cause de la tension de surface du liquide, la particule devient sphérique. La gouttelette est rapidement refroidie et solidifiée lorsqu'elle sort du plasma. La taille de particule n'est pas réduite par le procédé, on obtient typiquement des particules de même diamètre équivalent (figure 5.16).

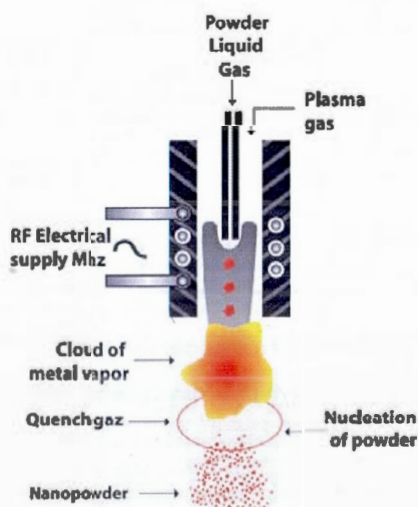


**Figure 5.16** Procédé de sphéroïdisation d'une poudre de WC (source : Tekna Systèmes Plasma inc.)

#### 5.4.2 Synthèse de nanomatériaux par plasma induit

La synthèse de nanopoudres peut être accomplie selon deux approches (figure 5.17) :

1. Par évaporation d'un précurseur solide dans le plasma puis sa condensation;
2. Par décomposition thermique d'un précurseur gazeux.

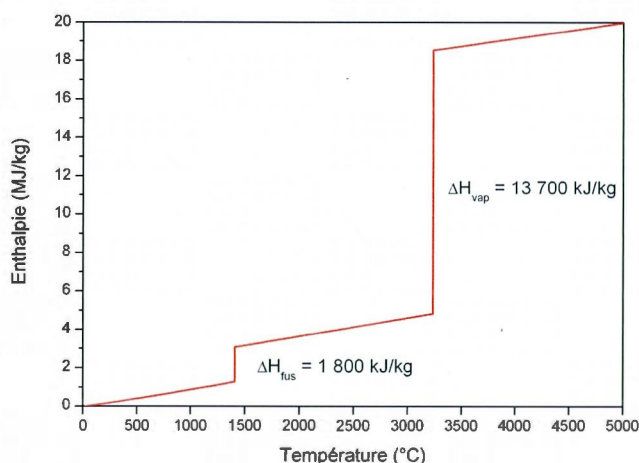


**Figure 5.17** Procédé de synthèse de nanopoudres (source : Tekna Systèmes Plasma)

Dans le procédé physique, le matériau est chauffé puis évaporé dans le plasma (équation 5.2). La vapeur subit ensuite une trempe très rapide qui produit une nucléation homogène de nanoparticules. Le silicium possède une enthalpie élevée en phase gazeuse, environ 20 MJ/kg (figure 5.18). L'énergie du plasma n'est pas totalement consommée par le procédé d'évaporation. En effet, il a été estimé que, au maximum, 13 à 18% de la puissance totale du plasma est absorbé par la particule (Proulx et al. 1987). Ainsi, pour un système d'atomisation par plasma induit de 60 kW (figure 5.15), on doit estimer la production de nanopoudre à environ 1 kg par heure (équation 5.3).

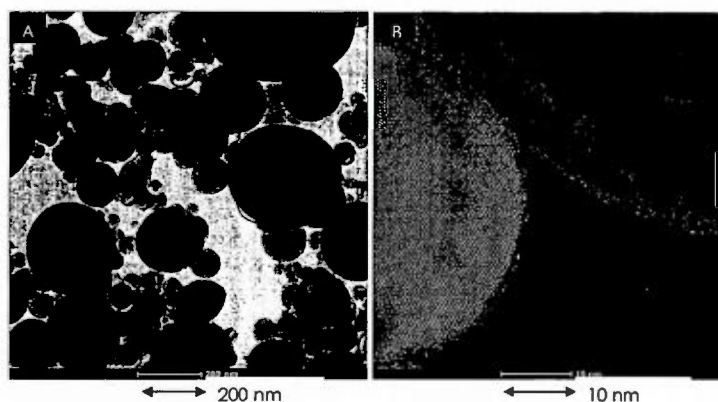


$$P = \frac{60 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{hr}}}{20000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} \times 13\% = 1.4 \frac{\text{kg}}{\text{hr}} \quad (5.3)$$



**Figure 5.18** Enthalpie du silicium selon sa température (Chase et al. 1998)

La production d'une nanopoudre de silicium par évaporation de silicium solide a été effectuée à l'aide d'un système à plasma induit (figure 5.19). La poudre ainsi produite possède une taille de particules entre 20 et 200 nm, et porte une couche superficielle comprenant du  $SiO_x$  ayant une épaisseur moyenne entre 0.5 et 10 nm (Scoyer et al. 2012).



**Figure 5.19** Nanopoudre de silicium produite par plasma induit (Scoyer et al. 2012)

Les nanopoudres de silicium doivent être recueillies dans une boîte à gants ayant une atmosphère inerte. Puisque les poudres métalliques sont hautement réactives, une attention spéciale est donnée à la passivation de leur surface avant de les exposer à l'air libre. La passivation peut être effectuée par voie humide (immersion de la poudre dans un liquide) ou par voie sèche (ex. oxydation contrôlée à l'air) (Guo et al. 2010). On peut également tenter d'inclure une étape de revêtement de surface de carbone amorphe durant la synthèse de la nanopoudre (Kouprine et al. 2007). Ceci a pour avantage d'éliminer les risques d'ignition au contact de l'air et de contamination de la surface en oxygène.

Dans le procédé chimique, un précurseur gazeux est introduit dans le plasma et subit une réaction chimique (équation 5.4). Le produit de la réaction condense ensuite sous forme de poudre nanométrique. Le précurseur gazeux peut contenir une ou plusieurs espèces chimiques qui réagissent sous l'effet thermique du plasma ou avec le plasma lui-même (avec une espèce chimique dans le plasma).



La réaction de décomposition thermique du silane consomme moins d'énergie que l'évaporation du silicium métallique, elle peut ainsi permettre une productivité plus élevée. Cependant, le coût du précurseur gazeux (le  $\text{SiH}_4$ ) est plus élevé et son transport et entreposage, plus complexes (le silane est pyrophorique et explosif).

### 5.5 Méthodes de mise en forme envisagées

Le broyage mécanique de matériaux fragiles (comme le silicium) constitue certainement la méthode de production de poudres la plus économique et la plus répandue technologiquement. Les nombreuses techniques disponibles sur le marché ne peuvent cependant pas toutes mener à la production de nanopoudres. Ainsi, les méthodes de broyage par voie sèche (broyeur à disques et anneaux oscillants, broyeur à jets, broyeur à attrition, etc.) ne peuvent permettre d'atteindre une taille de particule inférieure à 1 micron. On doit absolument avoir recours au broyage par voie humide dans des broyeurs à billes pour fabriquer des nanoparticules par broyage mécanique. Ce type de méthode nécessite cependant une taille initiale de particules de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , nécessitant l'utilisation d'un broyage préliminaire.

Le broyeur à jets fournit une distribution granulométrique plus large que le broyeur à attrition (figure 5.8). Cependant, la technique possède des avantages certains comme l'absence de média de broyage, la large disponibilité commerciale des équipements, la possibilité d'utilisation d'azote pour éliminer la présence d'oxygène dans le système.

Le broyage à billes (figure 5.10) est un broyage par voie humide qui mène à la production de nanopoudres. L'utilisation d'un liquide permet de dé-agglomérer et de maintenir en suspension les particules fines, il peut également fournir un environnement protégeant (ou modifiant chimiquement) les surfaces nouvellement créées.

L'atomisation de métal liquide (figure 5.11), à l'aide de jets d'eau ou de gaz, ne permet pas d'atteindre directement les tailles nanométriques. Si son utilisation était considérée, il faudrait également effectuer un broyage mécanique pour atteindre la taille de particule nécessaire à l'épandage de l'électrode composite. Cependant, si l'utilisation d'un alliage binaire (ex. Si-Fe) était privilégiée, cette méthode est capable de fournir la vitesse de trempe nécessaire à l'obtention d'une microstructure d'une finesse appropriée (figure 4.18).

La photodécomposition du silane au laser (ou « laser-induced silane gas reaction ») est un procédé disponible en laboratoire seulement. Il ne peut pas être considéré comme une méthode de mise en forme des nanoparticules de silicium, on peut cependant étudier le



matériau pour en vérifier les propriétés. Nous avons réussi à obtenir un tel matériel de la compagnie Aldrich (figure 4.15).

Finalement, on peut retrouver des systèmes au plasma induit de taille industrielle (30 à 200 kW). Le coût de production des nanopoudres avec ces systèmes est moindre que les systèmes au laser mais certainement plus élevé que le broyage mécanique par voie humide (Guo et al. 2010). Le coût modéré de la technologie nécessite d'obtenir des avantages certains par rapport au broyage par voie humide. Ainsi, la fine distribution granulométrique, l'absence de contamination, la forme sphérique des particules et la possibilité d'ajouter un revêtement de carbone amorphe à la surface des particules pourraient constituer de tels avantages.

## CHAPITRE VI

### CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX D'ÉLECTRODE

Afin de bien comprendre les caractéristiques de chaque type de matériaux de silicium et de leur mode de mise en forme, il est important d'effectuer leur caractérisation chimique et granulométrique puis d'évaluer leurs propriétés électrochimiques dans une pile.

#### 6.1 Diffraction des rayons-X

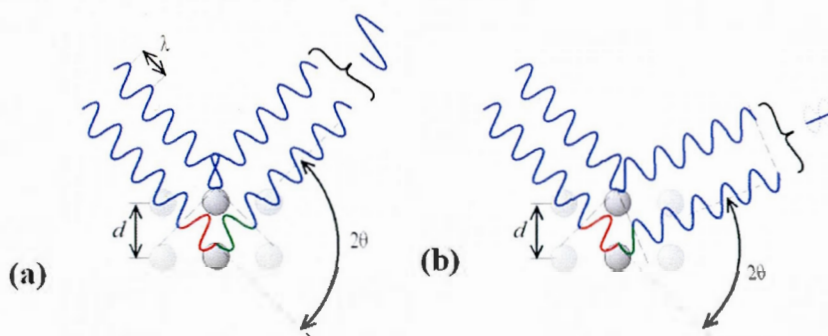
La diffraction des rayons-X (XRD) est une technique essentielle pour l'étude des matériaux nanostructurés. Elle est utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés. Elle permet d'évaluer les conditions de formation des phases en fonction de la température ou de l'atmosphère, d'estimer la taille des cristallites et de connaître le comportement des matériaux dans les conditions d'utilisation.

##### 6.1.1 Loi de Bragg

Le mécanisme d'interférence constructive produite lorsque l'angle entre le faisceau de rayons-X et un ensemble de plans atomiques dans le cristal (figure 6.1) fut expliqué par Bragg grâce à la relation :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (6.1)$$

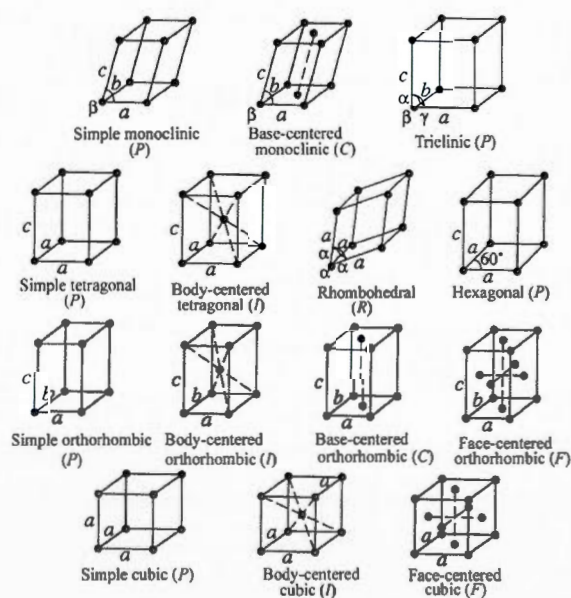
où  $d_{hkl}$  correspond à la distance interréticulaire entre les plans d'une même famille,  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau par rapport à ces plans,  $n = 0, 1, 2, \dots$  est l'ordre de diffraction, et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons-X incidents. L'angle de diffraction est égal à  $2\theta$ , défini comme étant l'angle entre les faisceaux incident et diffracté.



**Figure 6.1** Diffractions (a) constructive et (b) destructive des rayons-X

### 6.1.2 Réseaux de Bravais

Un réseau de Bravais est un réseau de nœuds obtenu par translation suivant des vecteurs de base à partir d'un nœud unique. Les réseaux de Bravais sont classés en 14 types (figure 6.2) et représentent la périodicité de la structure cristalline. Tous les matériaux cristallins ont une périodicité correspondant à l'un de ces réseaux.

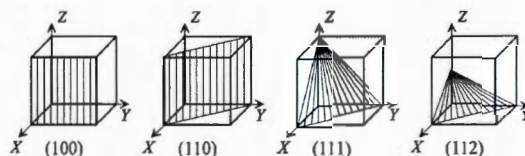


**Figure 6.2**

Les 14 réseaux cristallins définis par Bravais (Waseda et al. 2011)

### 6.1.3 Indices de Miller

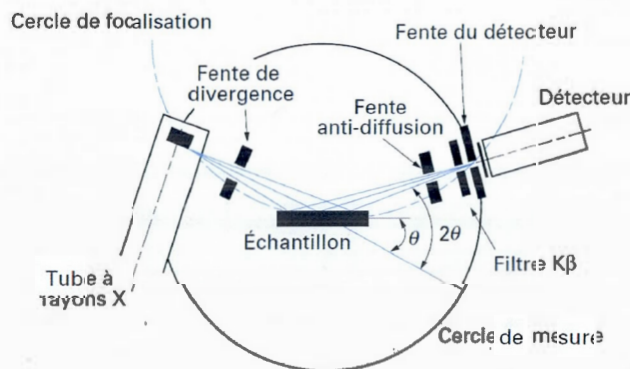
Les indices de Miller servent à désigner les plans dans un cristal. Les indices de Miller sont les inverses des intersections du plan avec les trois axes du cristal mesurés en fonction des vecteurs  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Les indices  $(hkl)$  désignent le plan formé par les points d'interception  $(1/a, 1/b, 1/c)$ . Si parallèle au plan, l'indice est égal à zéro ( $1/\infty = 0$ ).



**Figure 6.3** Exemples de plans cristallins avec leurs indices de Miller pour le réseau cubique

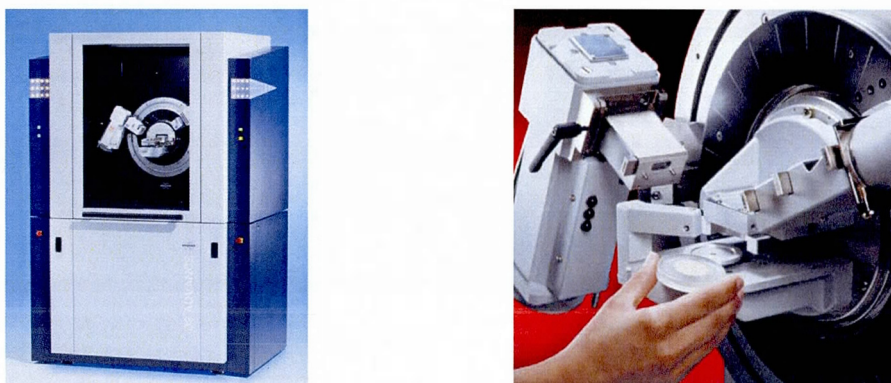
### 6.1.4 Méthode de poudres

Par la méthode de poudres, le cristal étudié est réduit en poudre très fine et placé sous un faisceau de rayons-X monochromatique. Chaque particule de poudre peut ainsi être considérée comme un petit monocristal orienté au hasard par rapport au faisceau incident. Les cristaux qui seront orientés de manière telle que la loi de Bragg soit vérifiée permettront la diffraction constructive des rayons-X incidents. Un diffractomètre de poudres est composé d'un tube à rayons-X, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur et de l'échantillon (figures 6.4 et 6.5).



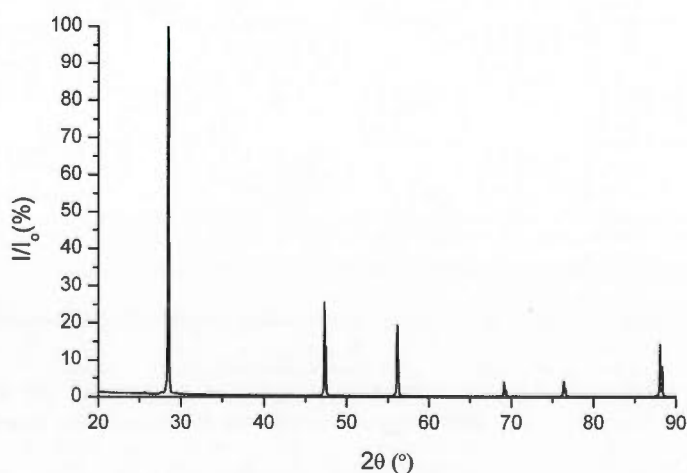
**Figure 6.4** Schéma d'un diffractomètre de poudres (Norbert 1996)

Le faisceau divergent, issu du tube à rayons-X, est focalisé par l'échantillon s'il existe des plans interréticulaires d'espacement  $d_{hkl}$  correspondant à l'angle  $\theta$  formé par le faisceau incident et l'échantillon. Ce rayonnement diffracté converge en un point situé sur le cercle de focalisation. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé  $\theta$ - $\theta$ , où l'échantillon est fixé alors que la source et le détecteur tournent à la même vitesse et en sens contraire.



**Figure 6.5** Diffractomètre  $\theta$ - $\theta$  de modèle D8 ADVANCE (Bruker)

La structure cristalline du silicium est bien connue : sa structure est cubique diamant avec un paramètre de maille de 5.4309Å. Un échantillon de silicium broyé a été analysé par la méthode de poudres, le diffractogramme est présenté à la figure 6.6.



**Figure 6.6** Diffractogramme-X du silicium métallurgique après broyage



Le diffractogramme de la figure 6.6 représente l'empreinte caractéristique de la structure du silicium et peut ainsi servir à son identification. De façon similaire, chaque phase cristallisée présente un diffractogramme unique : les positions des raies dépendent des dimensions de la maille élémentaire et les intensités des raies dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal (démonstration à l'appendice A).

Les instruments d'aujourd'hui possèdent des bibliothèques de diffractogrammes contenant des milliers de substances. L'identification de substances inconnues est grandement simplifiée car elle peut être effectuée rapidement grâce à de puissants algorithmes de recherche (méthodes de Hanawalt et Johnson-Vand).

## 6.2 Caractérisation de la granulométrie d'une poudre

La granulométrie est l'étude de la distribution statistique de la taille des particules. La distribution granulométrique est la représentation sous forme de tables de nombres ou de graphiques des résultats expérimentaux de l'analyse granulométrique. Le mode de représentation, le plus classique et le plus fréquent, des distributions granulométriques est le diagramme semi-log (figures 5.3 et 5.8). Les tailles sont représentées sur l'axe des abscisses en échelle logarithmique (en général en microns) et les ordonnées en échelle arithmétique de 0 à 100%. On rencontre parfois une représentation log-normale (figure 5.9), où la taille est en abscisses (échelle logarithmique) et la fréquence cumulée du matériel passant (« Undersize ») est en ordonnées (échelle gaussienne).

### 6.2.1 Tamisage mécanique

C'est la méthode la plus ancienne et encore très largement utilisée car la plus économique. Elle consiste à mesurer le poids de matière qui passe au travers des mailles calibrées d'une toile de tamis (tableau 6.1). On superpose les tamis par ordre de maille décroissante (figure 6.7) et l'on mesure le poids de matière retenue sur chaque tamis.



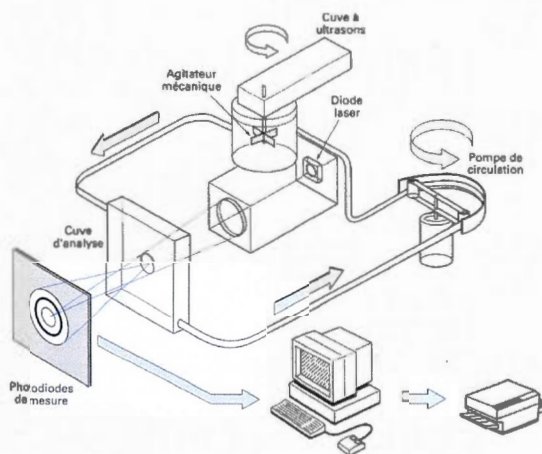
**Figure 6.7** Tamiseuse (RO-TAP)

**Tableau 6.1** Tamis standards U.S. (ASTM E 11)

Tamis (mesh)	Taille de l'ouverture ( $\mu\text{m}$ )
30	600
40	425
50	300
60	250
80	180
100	150
140	106
200	75
230	63
325	45

### 6.2.2 Diffraction laser

La granulométrie laser (figure 6.8) est basée sur le principe de la diffraction de la lumière. Les particules en suspension (dans l'eau ou dans un courant d'air) diffractent la lumière émise par un faisceau laser. La répartition spatiale de cette lumière, fonction de la taille des particules, est enregistrée par un ensemble de photodiodes. L'analyse de cette distribution dans le plan focal permet de déterminer la proportion de chaque classe dimensionnelle (figure 5.3).



**Figure 6.8** Schéma d'un granulomètre laser (Chatelet 1996)

L'interprétation se fait au moyen de la théorie de Fraunhofer (Chatelet 1996). Toutefois cette méthode est limitée d'une part par la longueur d'onde du faisceau laser et, d'autre part, par la transparence des grains. En effet, la théorie de Fraunhofer suppose des particules opaques mais également significativement plus grandes que la longueur d'onde de la lumière. On a donc développé de nouvelles méthodes d'analyse des enregistrements de la répartition spatiale de la lumière à partir de la théorie de Rayleigh-Mie (Chatelet 1996). Dans ce cas, on prend en compte la diffraction, la réfraction, la réflexion et l'absorption de la lumière par les grains. Cela permet de réaliser des mesures de tailles plus faibles.

La mesure de granulométrie ne peut être effectuée que si la poudre considérée n'est pas agglomérée. Le mode de dispersion le plus usuel est une dispersion dans un liquide, au moyen d'ultrasons et d'agents dispersants.

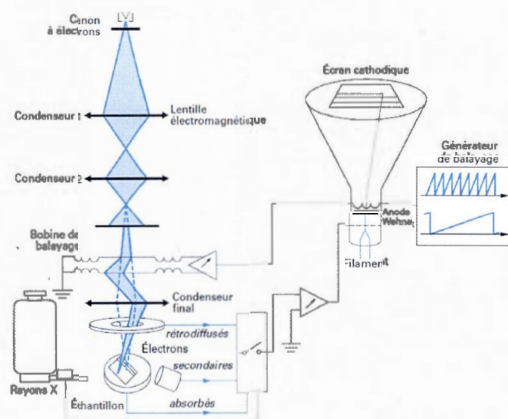
### 6.2.3 Analyse d'images par microscopie électronique

Dans cette méthode, on réalise une photographie des particules de poudre à partir d'un microscope. On peut ainsi effectuer un comptage et un dimensionnement des particules.

#### 6.2.3.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) (figures 6.9 et 6.10) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la

détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec une résolution pouvant être inférieure à 5 nm et une grande profondeur de champ. (Jacky 2013)



**Figure 6.9** Schéma d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons-X « EDS » (à dispersion d'énergie) (Jacky 2013)

Le MEB permet également, à partir des autres types de contraste issus des interactions électrons-matière, d'obtenir des observations complémentaires (analytiques, cristallographiques, magnétiques et électriques) de la surface observée. On y adjoint souvent un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) et un détecteur de rayons-X (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy).

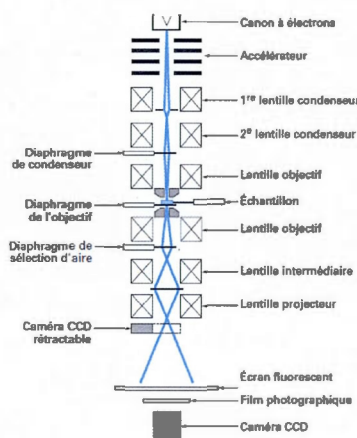


**Figure 6.10** Microscope électronique à balayage, modèle S-4700 (Hitachi)



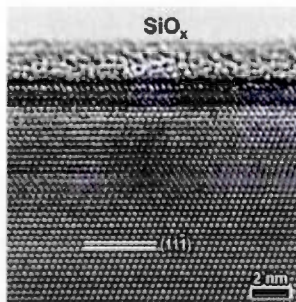
### 6.2.3.2 Microscopie électronique en transmission (TEM et STEM)

Il existe deux types de microscopes électroniques en transmission, le microscope en transmission qui donne de l'objet mince une image globale (TEM), et le mode en balayage, où une petite sonde explore l'objet (STEM). Les microscopes modernes ont de plus en plus tendance à permettre ces deux modes d'utilisation (Bernard et Miroslav 2008).



**Figure 6.11** Schéma de la colonne d'un microscope électronique en transmission (TEM) (Bernard et Miroslav 2008)

Le microscope à transmission présente le grand intérêt de pouvoir donner, d'un objet mince, une image pouvant maintenant atteindre une résolution meilleure qu'un dixième de nanomètre (elle peut atteindre 0.05 nm) (figure 6.12).

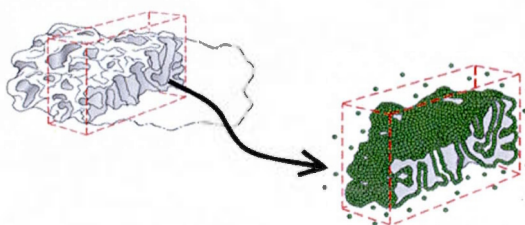


**Figure 6.12** Image TEM de la couche de passivation de  $\text{SiO}_x$  de 2 nm d'épaisseur en surface du silicium (Liu et al. 2011)



#### 6.2.4 Méthode Brunauer-Emmett-Teller

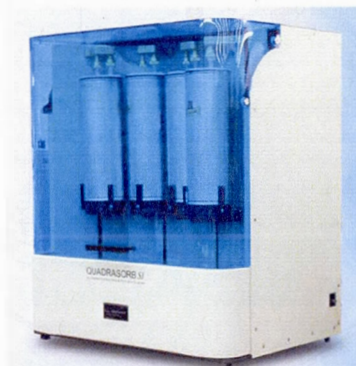
Le modèle BET est basé sur la théorie cinétique du processus d'adsorption décrite par Langmuir en 1916. Langmuir voyait la surface solide comme un espace bidimensionnel de sites d'adsorption (figure 6.13). Ainsi, un état d'équilibre cinétique fut postulé selon lequel la vitesse de condensation des molécules provenant d'un gaz sur des sites libres est égal à la vitesse d'évaporation des sites occupés. En 1938 Brunauer, Emmett, et Teller étendent la théorie cinétique de l'adsorption d'une monocouche de Langmuir à un modèle théorique d'adsorption multicouche (Brunauer et al. 1938).



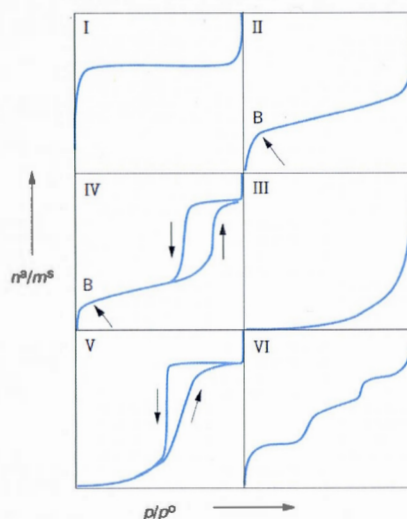
**Figure 6.13** Formation d'une monocouche à la surface du solide

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des liaisons faibles, du type forces de van der Waals, analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Elle est en général réversible. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est favorisée par une baisse de la température.

L'appareil de physisorption (figure 6.14) permet de mesurer le volume d'un gaz adsorbé (en général l'azote) à la température constante de l'azote liquide ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) par un échantillon préalablement dégazé, en fonction de la pression de ce gaz. L'emploi des mesures volumétriques permet de déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre. Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans l'échantillon. À chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre. Plusieurs pressions sont imposées, permettant de tracer une isotherme d'adsorption. Les six types d'isothermes d'adsorption définis par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) sont présentés à la figure 6.15.



**Figure 6.14** Analyseur de surface spécifique BET (Quantachrome)



**Figure 6.15** Classification des isothermes d'adsorption physique (Rouquerol et al. 2003)

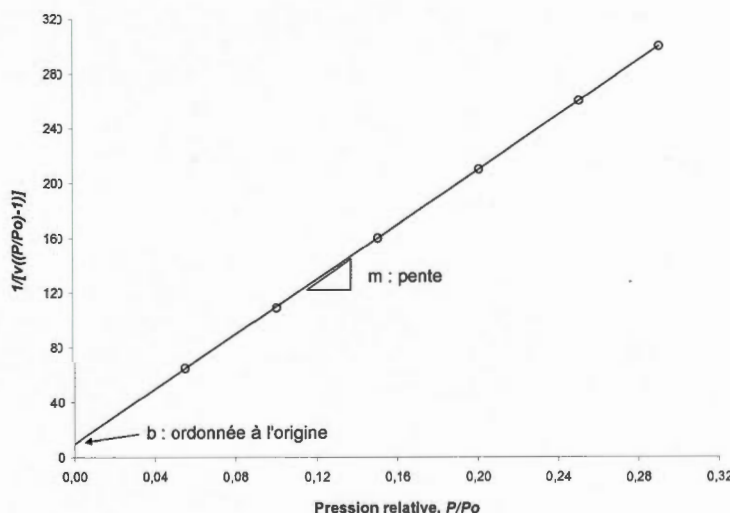
La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) est largement utilisée pour la détermination de l'aire de surface des matériaux solides et utilise le principe de la théorie BET :

$$\frac{1}{V_{ads} \cdot \left[ \left( \frac{P_o}{P} - 1 \right) \right]} = \frac{C-1}{V_m C} \cdot \left( \frac{P}{P_o} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad (6.2)$$

où  $P/P_0$  est la pression relative dans la cellule,  $V_{ads}$  le volume de gaz adsorbé,  $V_m$  le volume d'une monocouche d'adsorbat et  $C$  est une constante reliée à l'énergie d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. Il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre. Pour la plupart des solides, l'utilisation de l'azote permet une linéarité limitée dans la région de pression relative  $P/P_0$  entre 0.05 to 0.35.

Afin de déterminer  $V_m$ , l'équation BET exige un graphique linéaire de  $1/(V_{ads}(P_0/P)-1)$  vs.  $P/P_0$  (figure 6.16). Le graphique donne une droite de pente  $(C-1)/V_m C$  et d'ordonnée à l'origine  $1/V_m C$ . À l'aide de ces deux paramètres graphiques, on peut isoler  $C$  et  $V_m$ .



**Figure 6.16** Détermination des paramètres  $C$  et  $V_m$

La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) peut ensuite être évaluée à partir de l'expression :

$$S_{BET} = \frac{V_m AN_A}{m_e V_{mol}} \quad (6.3)$$

où  $A$  est la surface de la section d'une molécule d'adsorbat (égale à  $16.2 \text{ \AA}^2$  dans le cas de l'azote),  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  molécules/mol),  $V_{\text{mol}}$  le volume molaire aux conditions standards ( $22.4 \text{ L/mol}$ ) et  $m_e$ , la masse de l'échantillon.

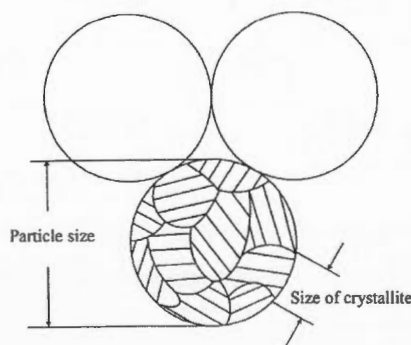
On peut se servir de la surface spécifique d'une poudre pour en calculer le diamètre moyen équivalent ( $d_{50}$ ) (en assumant une forme de particules sphérique et de la poudre est non poreuse) (Scoyer et al. 2012) :

$$d_{50} = \frac{6}{\rho \cdot S_{\text{BET}}} \quad (6.4)$$

où  $\rho$  est la densité du matériau (ex. silicium :  $2.33 \text{ g/cm}^3$ ) et  $S_{\text{BET}}$  est la surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) déterminée par la méthode BET.

#### 6.2.5 Équation de Scherrer

Une particule de poudre consiste généralement en plusieurs unités appelées « cristallites » (ou « grains ») pouvant être considérées comme des monocristaux (figure 6.17). Il ne faut pas confondre la taille d'une particule de poudre avec la taille d'une cristallite. Même si la taille d'une cristallite peut être la même que la taille d'une particule dans certains cas, ces deux quantités forment des mesures physiques différentes (Waseda et al. 2011).

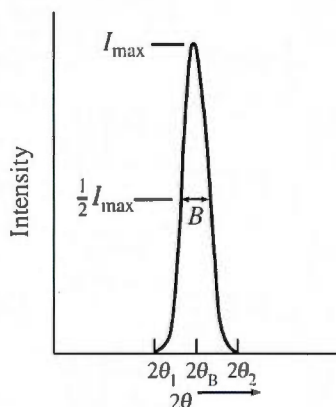


**Figure 6.17** Schéma des cristallites dans une particule de poudre (Waseda et al. 2011)

La formule de Scherrer (Cullity 1978) est une formule utilisée en diffraction-X sur des poudres. Elle relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites :

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (6.5)$$

où  $t$  est le diamètre moyen des cristallites perpendiculaire au plan (hkl) du pic examiné,  $K$  est le facteur de forme sans dimensions dont la valeur est généralement de 0.9,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source de radiation (Co:K $\alpha_1$  1.7890 Å) utilisé pour la diffraction-X,  $B$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction associé au plan (hkl) en radians (figure 6.18), et  $\theta_B$  est la moitié de l'angle de diffraction (Cullity 1978).



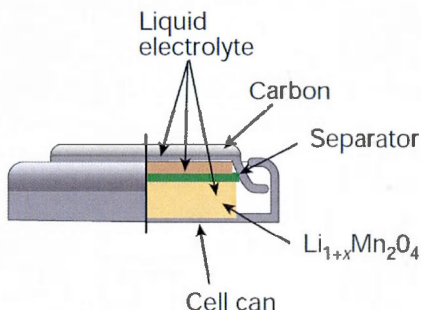
**Figure 6.18** Effet de la taille des cristallites sur la largeur du pic de diffraction-X (Cullity 1978)

L'équation de Scherrer est limitée aux particules de taille nanométrique, elle n'est pas applicable aux cristallites excédant 0.2  $\mu\text{m}$ . Il est aussi important de réaliser que les cristallites n'ont pas tous la même taille, elles possèdent une distribution de tailles qu'on ne peut décrire avec la valeur obtenue par l'équation de Scherrer. La formule de Scherrer sert de fait plus pour obtenir une observation de nature qualitative que strictement quantitative.



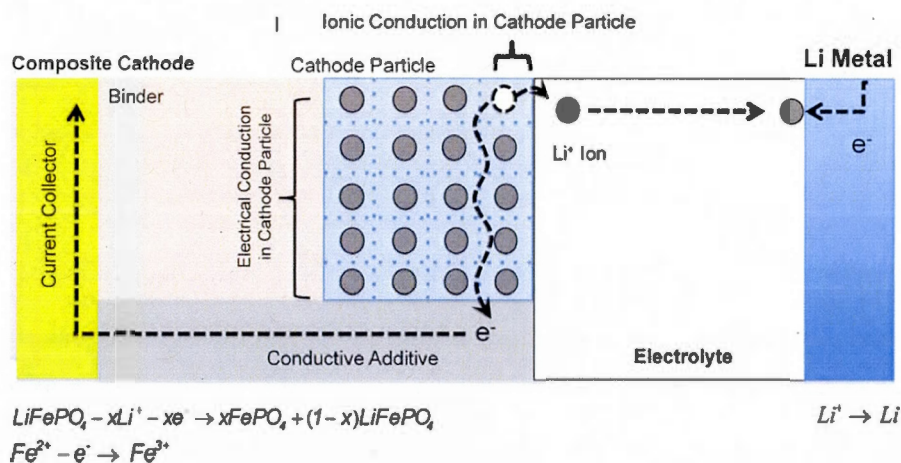
### 6.3 Évaluation électrochimique des matériaux de batterie

Les performances électrochimiques des matériaux de batterie ( $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , graphite, silicium, etc.) ne peuvent être évalués directement, on doit construire une demi-pile (figure 6.19). Ainsi, on fabrique une cathode composite contenant le matériel actif (matériau de batterie) et on la jumelle à une anode de lithium métallique. Entre les deux électrodes, un séparateur poreux est installé afin de maintenir un espace pour l'électrolyte et la conduction ionique ainsi que d'empêcher les électrodes d'entrer en contact électrique (Arora et Zhang 2004). Le montage est effectué dans un boîtier de pile-bouton en acier inoxydable scellé.



**Figure 6.19** Schéma de construction d'une pile-bouton (Tarascon et Armand 2001)

L'électrode composite doit posséder une conductivité mixte, elle doit être à la fois conductrice pour le lithium ionique ( $\text{Li}^+$ ) et pour les électrons (figure 6.20). Une structure de cette complexité est en général fabriquée en mélangeant un matériel actif, différents additifs de carbone conducteur et un liant polymérique, le tout étant déposé sur un collecteur de courant (feuillard métallique mince) (Park et al. 2010).



**Figure 6.20** Phénomènes de conduction dans une demi-pile durant la charge (Park et al. 2010)

### 6.3.1 Fabrication d'une demi-pile

#### 6.3.1.1 Fabrication d'une électrode par épandage

On doit d'abord préparer une dispersion des ingrédients de l'électrode composite dans un solvant. Les dispersions solide/liquide sont des systèmes formés d'un liquide dans lequel sont immergées des petites particules solides (exemple : peintures). Typiquement, la phase continue liquide est une phase aqueuse ou organique. La dispersion est utilisée comme intermédiaire de fabrication : on fabrique une dispersion qui est dans un état liquide, on l'applique par étalement et on fait une transformation physique (évaporation) ou chimique (réaction de polymérisation) pour faire passer le film à l'état solide (Cabane 2003).

La détermination de la formulation de l'électrode composite pour l'évaluation des matériaux à base de silicium s'est effectuée par une optimisation semi-empirique de la composition du mélange. Nous avons exploré différentes formulations décrites dans la littérature puis mesuré les performances des formulations pour un seul matériau (une nanopoudre de silicium obtenue par synthèse au plasma). Nous avons choisi de retenir la formulation qui donnait les meilleurs résultats pour ce matériau de silicium. Ainsi, nous avons sélectionné une méthode inspirée d'un mélange décrit par Scoyer (Scoyer et al. 2012).

Nous avons cependant substitué le liant utilisé (carboxyméthylcellulose sodique ou CMC) par l'alginate de sodium (Kovalenko et al. 2011). Nous avons utilisé cette recette pour comparer les performances des différents matériaux actifs à base de silicium étudiés.

#### 6.3.1.2 Méthode de fabrication de la dispersion de matériel actif à base de silicium

Le mélange de la cathode est préparé en mélangeant 10.0 g de poudre de silicium avec 5.0 g de noir de carbone (Denka black) et 100.0 g d'une solution aqueuse d'alginate de sodium 5.0 %p/p (Aldrich) dans une jarre céramique (figure 6.21). Les proportions massiques de Si/Denka/Alginate sur une base sèche sont donc 50/25/25. Une quantité supplémentaire d'eau déminéralisée (50 g) est ajoutée afin d'obtenir un mélange à environ 12 %p/p de solide. On ajoute au mélange 250 g de média de céramique (figure 6.21, Norstone) et on met la jarre sur un mélangeur à rouleaux durant 16 heures. La viscosité finale est ajustée (au besoin) par une petite quantité d'eau déionisée.



**Figure 6.21** Préparation de la dispersion du mélange composite [gauche] et média de céramique utilisé pour le brassage au mélangeur à rouleaux [droite]

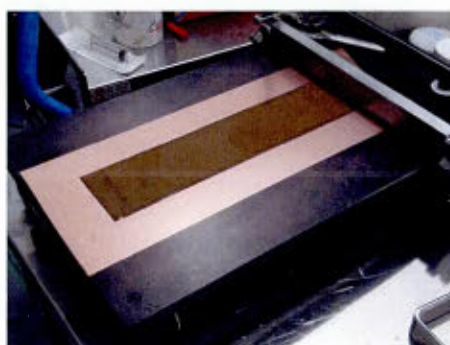
#### 6.3.1.3 Méthode d'épandage du film de la dispersion sur le collecteur de courant

Pour épandre un film de la dispersion sur le collecteur de courant (cuivre), on utilise un équipement spécialisé : le « doctor blade » (figures 6.22 et 6.23). Cet équipement sert à étaler un film mince de la dispersion, d'épaisseur précise et uniforme. Le gabarit d'épaisseur mesure 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (ou 4 mils). L'épandage humide est ensuite séché au four à convection à 75°C durant 15 minutes (figure 6.24) puis dans une étuve sous vide à 75°C durant 16 heures pour éliminer toute trace d'eau. La mesure de l'épaisseur de l'électrode composite de silicium, après séchage, est de 10  $\mu\text{m}$ .





**Figure 6.22** Méthode « doctor blade » avec gabarit d'épaisseur



**Figure 6.23** Épandage du mélange



**Figure 6.24** Séchage

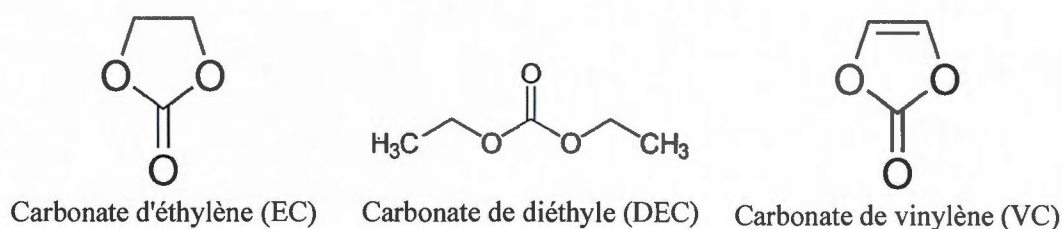
#### 6.3.1.4 Sélection de l'électrolyte

La sélection du solvant de l'électrolyte est un aspect important de la pile : il doit être capable de dissoudre le sel de lithium complètement, doit transporter facilement les ions par sa faible viscosité et sur une large gamme de températures et doit être sécuritaire et inerte aux autres composantes de la batterie.

Les carbonates sont aprotiques et polaires, ont une constante diélectrique élevée et peuvent dissoudre les sels de lithium jusqu'à de hautes concentrations ( $\geq 1$  M). Ils procurent également une bonne compatibilité avec les matériaux d'électrodes de la pile sur une grande plage de potentiel. Le carbonate d'éthylène (EC) (figure 6.25) est présent dans plusieurs formulations d'électrolytes commerciaux, mais il est un solide à la température de la pièce. Plusieurs formulations de solvants incluent le EC pour ses propriétés attrayantes (notamment

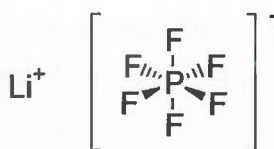
au niveau de la SEI), cependant, une deuxième composante (comme le carbonate de diéthyle, ou DEC : figure 6.25) doit être ajoutée afin d'abaisser le point de fusion et la viscosité du mélange (Reddy 2010).

Nous utilisons également dans le solvant un additif de carbonate de vinylène (VC) (figure 6.25) parce qu'il a été démontré que sa présence dans l'électrolyte est bénéfique à la stabilité de la SEI du silicium durant le cyclage (Chen et al. 2007). Ainsi, l'addition de 2% de VC améliore significativement la stabilité en cyclage (Ulldemolins et al. 2012).



**Figure 6.25** Espèces chimiques constituant le solvant de l'électrolyte organique utilisé

L'électrolyte liquide doit être isolant électronique, c'est pourquoi le solvant possède une constante diélectrique élevée. Il doit cependant être conducteur ionique, il doit ainsi contenir des ions mobiles provenant d'un composé ionique. La plupart des électrolytes pour les piles Li-ion utilisent présentement le  $\text{LiPF}_6$  (figure 6.26) comme sel de lithium. Les solutions de  $\text{LiPF}_6$  offrent une grande conductivité ionique ( $10^{-2}\text{S/cm}$ ), un nombre de transport élevé pour les ions  $\text{Li}^+$  ( $\sim 0.35$ ) et fournissent des caractéristiques de sécurité acceptables. Il est cependant relativement dispendieux et hygroscopique : le  $\text{LiPF}_6$  produit de l'acide fluorhydrique (HF) en présence d'eau (il doit être manipulé dans un environnement sec) (Reddy 2010).

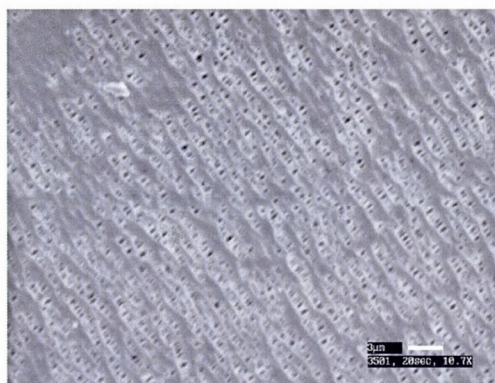


**Figure 6.26** Hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ )



#### 6.3.1.5 Montage de la demi-pile

La cathode (électrode contenant le matériau actif à évaluer) est introduite dans une pile au lithium de type pile-bouton. Cette pile comporte une anode en lithium métallique (200  $\mu\text{m}$ , Honjo Metal) séparée par une pellicule en polypropylène (Celgard 3501 : figure 6.27) trempée dans une solution électrolytique (EC/DEC (7:3) + 2%VC +  $\text{LiPF}_6$  1M, Ube). Le tout est monté dans un boîtier de format CR2032 en acier inoxydable (Hohsen). L'opération de montage de la demi-pile est effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'hélium à cause de la sensibilité de l'électrolyte et du lithium pour l'oxygène et l'humidité (figure 6.28).



**Figure 6.27** Micrographie d'un séparateur Celgard 3501 (Linden et Reddy 2001)



**Figure 6.28** Montage de pile-bouton en boîte à gants

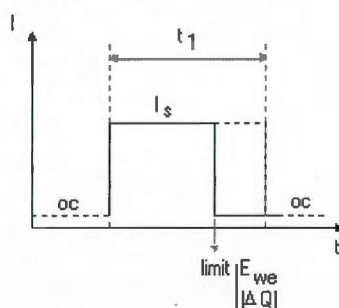
### 6.3.2 Cyclage galvanostatique

Les performances de la pile-bouton sont évaluées à l'aide d'un potentiostat (figure 6.29) :

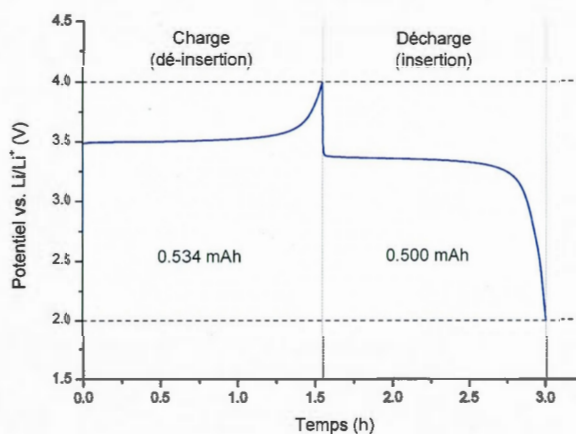


**Figure 6.29** Potentiostat/Galvanostat VMP3 (Bio-Logic)

Les mesures électriques sont prises par cyclage en mode galvanostatique (courant constant, potentiel variable) (figure 6.30). Le courant est imposé jusqu'à des limites de potentiel définies pour la charge et la décharge de la pile soient atteints. Cette technique permet de charger et décharger la pile à une vitesse déterminée en mesurant la variation du potentiel de la cathode (matériel actif) par rapport à l'électrode de référence ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) (figure 6.31).



**Figure 6.30** Schéma du mode de cyclage galvanostatique (EC Lab)

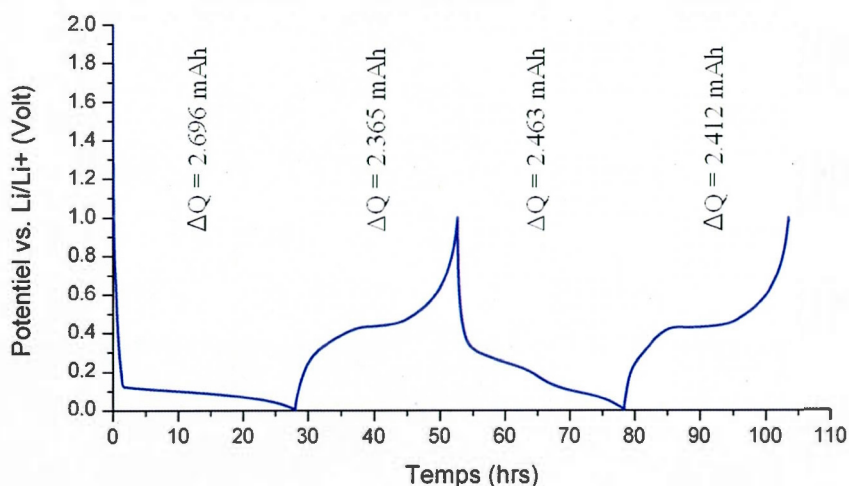


**Figure 6.31** Courbe charge/décharge du  $\text{LiFePO}_4$  en mode galvanostatique à un courant  $C/2$  entre 2.0 et 4.0 volts (poids actif : 4.05 mg) (résultat expérimental, cours CHI-7452)

La figure 6.31 montre la courbe de charge et de décharge d'une électrode composite de  $\text{LiFePO}_4$  en mode galvanostatique. Le plateau à environ 3.5 V indique qu'à ce voltage, les processus d'oxydoréductions se déroulent rapidement et avec un minimum de résistance. Lorsque la pile arrive près de la fin de sa charge (ou de sa décharge), le potentiel varie rapidement parce que les cations  $\text{Li}^+$  ont une plus grande résistance à se désinsérer (ou à s'insérer) et que tout le matériau actif a réagit. D'autres facteurs influencent l'allure de la courbe (tel que la nature de l'électrolyte, la température, la nature du séparateur, la conductivité du collecteur de courant, la densité de la cathode, le pourcentage de matière active, l'uniformité de l'application, etc.) (Prosini 2011).

#### 6.3.2.1 Mesure de la capacité spécifique réelle du matériau d'électrode

Afin d'évaluer la capacité réelle d'un matériau d'électrode, on doit effectuer un cyclage de formation à une vitesse faible ( $C/24$ ) pour approcher les valeurs thermodynamiques du matériau (figure 6.32).



**Figure 6.32** Cyclage de formation du silicium issu de la synthèse au plasma induit à un courant de C/24 (96.1  $\mu$ A) entre 5 mV et 1.0 V (poids actif : 0.549 mg), PT-879, #3039C

Le courant imposé lors du cyclage de formation (C/24) est calculée à partir de la capacité spécifique théorique du matériel actif à évaluer (Si :  $C_{\text{théorique}} = 4200 \text{ mAh/g}$ ) et de son poids dans la cathode de la pile-bouton ( $m_{\text{Si}}$ ) :

$$i = m_{\text{Si}} \times C_{\text{théorique}} = \frac{(0.549 \times 10^{-3} \text{ g}) \times \left( 4200 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right)}{24 \text{ h}} = 96.1 \mu\text{A} \quad (6.6)$$

Le cyclage de formation correspond aux deux premiers cycles de décharge/charge<sup>5</sup> de la pile-bouton. On utilise généralement le deuxième cycle de charge du silicium pour calculer sa capacité réelle (réversible) :

$$C_{\text{rév.}} = \frac{\Delta Q}{m_{\text{Si}}} = \frac{2.412 \text{ mAh}}{0.549 \times 10^{-3} \text{ g}} = 4390 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad (6.7)$$

<sup>5</sup> Dans le cas d'un matériau d'anode, on débute par la décharge de la pile-bouton (ex. : insertion du  $\text{Li}^+$  dans le silicium). Dans le cas d'un matériau de cathode, on débute par la charge (ex. : désinsertion du  $\text{Li}^+$  de  $\text{LiFePO}_4$ ).

On peut aussi calculer la capacité irréversible de la première décharge :

$$C_{irr\acute{e}v.} = \frac{\Delta Q}{m_{Si}} = \frac{2.696mAh - 2.412mAh}{0.549 \times 10^{-3} g} = 520 \frac{mAh}{g} \quad (6.8)$$

La valeur de la capacité irréversible initiale correspond donc à 12% de la capacité réversible. Cette valeur est néfaste aux performances globale de la pile lithium-ion parce qu'elle représente la partie des ions  $Li^+$  qui seront initialement piégés par l'anode de silicium (ils ne pourront donc pas participer à la réaction : baisse de la densité d'énergie de la pile). On peut aussi calculer l'efficacité coulombique du premier et du deuxième cycle décharge/charge :

$$Eff_{.1} = \frac{2.365mAh}{2.696mAh} \times 100\% = 87.7\% \quad (6.9)$$

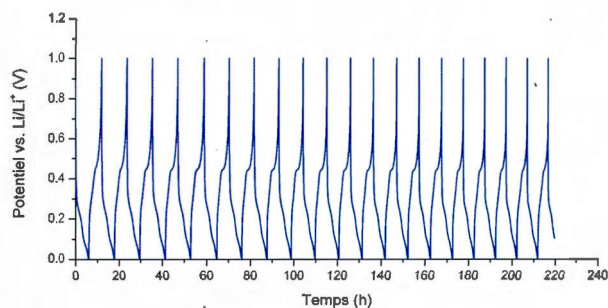
$$Eff_{.2} = \frac{2.412mAh}{2.463mAh} \times 100\% = 97.9\% \quad (6.10)$$

Les valeurs de l'efficacité coulombique représentent la portion de la quantité initiale d'ions  $Li^+$  retournés par la cathode de silicium à l'anode selon le cycle correspondant (le reste est piégé de façon irréversible dans la cathode). L'efficacité du premier cycle est toujours inférieure au deuxième, en effet, il est très affecté par le phénomène de passivation (SEI).

Le cyclage de stabilité sert à déterminer la durée de vie de la cathode (vie calendaire). La valeur du courant est normalement plus élevée ( $C/6$ ) afin d'accélérer la vitesse d'acquisition de données (figure 6.33). On calcule la valeur du courant imposé en utilisant le deuxième cycle de charge du cyclage de formation :

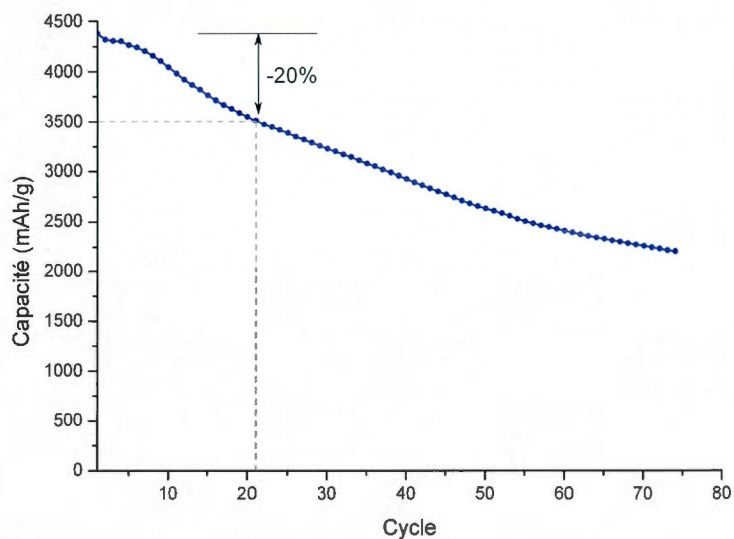
$$i = \frac{\Delta Q}{6h} = \frac{2.412mAh}{6h} = 0.402mA \quad (6.11)$$





**Figure 6.33** Cyclage de stabilité du silicium issu de la synthèse au plasma induit à un courant de C/6 (0.402 mA) entre 5 mV et 1.0 V (poids actif : 0.549 mg), PT-879, #3039C

On représente généralement les résultats en stabilité par un graphique de la capacité de charge par rapport au nombre de cycles effectués (figure 6.34).



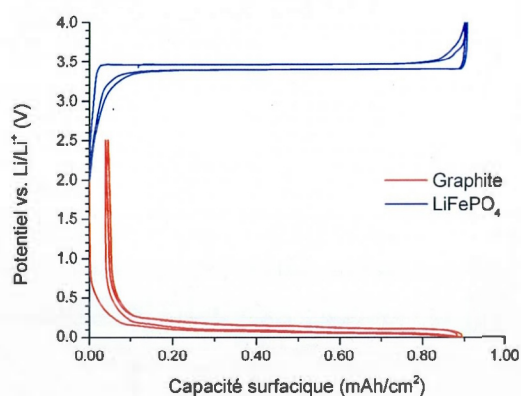
**Figure 6.34** Stabilité de la capacité du silicium issu de la synthèse au plasma induit à un courant de C/6, PT-879, #3039C

On peut alors constater que la cathode de silicium perd 20% de sa capacité initiale après seulement 21 cycles de décharge/charge complets.

### 6.3.3 Balancement d'une pile Li-ion

Lorsqu'on fabrique une demi-pile, l'anode de lithium contient un excès de lithium métallique pouvant compenser la perte de capacité irréversible initiale de la cathode sans nécessairement diminuer la performance globale de la pile. Cependant, pour un assemblage lithium-ion, la quantité d'ions lithium est limitée. S'il y a une capacité irréversible à l'anode, cela se traduit directement par une perte de densité d'énergie globale de la pile (Wilka et al. 2012). On doit aussi tenir compte des capacités irréversibles et réversibles afin d'éviter l'électrodéposition de lithium métallique à la surface de l'anode (West et al. 2011). La capacité surfacique (« loading ») à obtenir lors du jumelage de l'anode et de la cathode d'une pile Li-ion n'est pas nécessairement 1 : 1.

À la figure 6.35, on détermine séparément la capacité surfacique d'une électrode de graphite et d'une électrode de  $\text{LiFePO}_4$  (par rapport à  $\text{Li/Li}^+$ ) provenant d'une même pile commerciale pour en vérifier son balancement. On mesure une capacité surfacique initiale de  $0.90 \text{ mAh/cm}^2$  pour les deux électrodes. On a cependant remarqué, lors du démantèlement du rouleau d'électrode (du « jelly roll »), une longueur excédentaire d'épandage pour l'anode de graphite (+9%) vis-à-vis la cathode de  $\text{LiFePO}_4$ . Cette quantité excédentaire a sûrement pour fonction d'éviter l'électrodéposition de lithium métallique à la surface du graphite durant la recharge de la pile.



**Figure 6.35** Mesure de la capacité surfacique ( $\text{mAh/cm}^2$ ) de l'anode (graphite) et de la cathode ( $\text{LiFePO}_4$ ) d'une pile commerciale (PHET) par un cyclage de formation (C/24)

## CHAPITRE VII

## ÉVALUATION DU SILICIUM COMME MATÉRIAU D'ANODE

# Recherche à caractère confidentiel

Le but principal de ce projet est de concevoir des anodes à base de silicium permettant l'obtention de batteries au lithium à haute densité d'énergie. Nous nous proposons donc d'explorer les différents grades de silicium disponibles sur le marché, d'identifier et de comprendre les différentes méthodes de mise en forme des nanopoudres de silicium et d'évaluer l'impact de ces méthodes sur leur performance électrochimique dans des demi-piles au lithium. Sachant que la principale difficulté du projet consiste à faire fonctionner l'anode de silicium sur un grand nombre de cycles de charge/décharge avec une faible perte de capacité, nous allons aussi étudier le mécanisme de dégradation de l'électrode au MEB *in situ*.

## 7.1 Caractérisation des matériaux de silicium étudiés

Nous nous sommes procuré du silicium de grade métallurgique (Silicium Québec), du silicium de grade photovoltaïque (Hemlock Semiconductors), du silicium synthétisé par la photodécomposition laser du silane (Aldrich) et par plasma induit (Tekna) afin d'en comprendre les caractéristiques. Nous avons également utilisé différentes techniques de broyage (broyeurs à disques et anneaux, à attrition, à jets et à billes) pour étudier leur capacité à fabriquer des nanopoudres et vérifier la présence de contamination résiduelle.

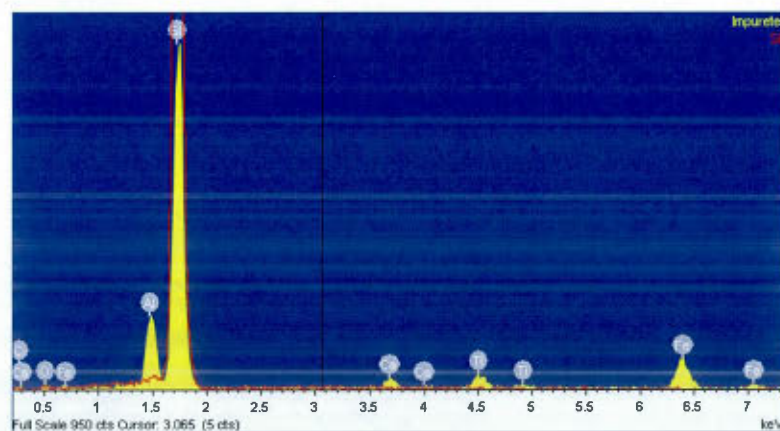
### 7.1.1 Silicium métallurgique pulvérisé au broyeur à disques et anneaux oscillants

Du silicium de grade métallurgique a été soumis à un broyage de 300 secondes dans un broyeur à disques et anneaux oscillants. L'échantillon a été observé au MEB (figure 7.1) équipé d'un détecteur d'analyse chimique locale (EDS) (figure 7.2). On a détecté la présence

de particules intermétalliques typiques du silicium métallurgique (siliciures de Al, Fe, Ti ou Ca), celles-ci se retrouvent normalement aux joints de grains et ont été libérées lors du broyage. Ces particules intermétalliques peuvent être éliminées par un lavage à l'acide (HCl ou HF) (Sun et al. 2013).



**Figure 7.1** Silicium de grade métallurgique obtenu à l'aide du broyeur à disques et anneaux oscillants



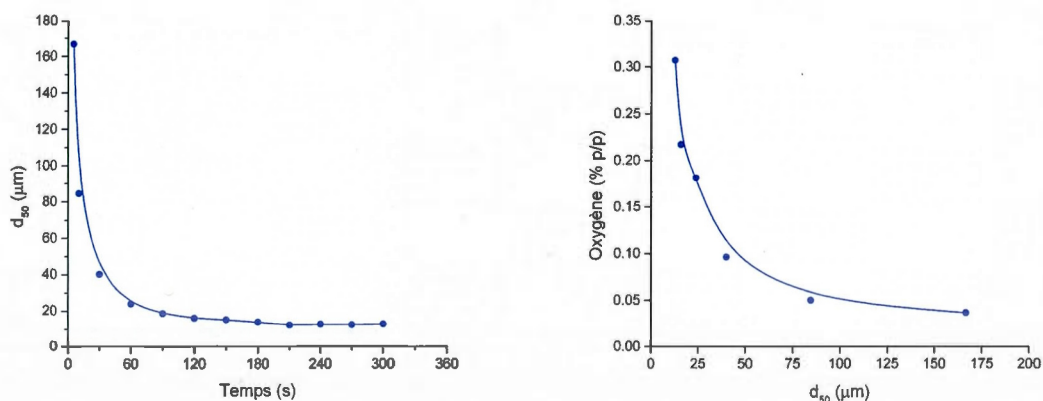
**Figure 7.2** Spectre EDS des particules identifiées à la figure 7.1



L'analyse granulométrique du silicium broyé avec le système à disques et anneaux (figure 5.2) montre une large distribution dans la taille des particules (figure 5.3). En effet, le  $d_{50}$  est à 13  $\mu\text{m}$ , et le  $d_{90}$  à 99  $\mu\text{m}$  : ces particules sont trop grosses pour effectuer un épandage d'électrode.

On peut mesurer l'impact du temps de broyage sur le  $d_{50}$  et sur la quantité d'oxygène dans le matériel (figure 7.3). Le broyage est efficace jusqu'à un  $d_{50}$  « limite » d'environ 10  $\mu\text{m}$ ; après 300 secondes de broyage, les particules de silicium commencent à s'agglomérer. En échantillonnant à différents temps de broyage, on peut obtenir l'analyse de la teneur en oxygène (en %p/p) par analyseur LECO<sup>6</sup>. La quantité d'oxygène est proportionnelle à la surface spécifique parce qu'une couche de passivation de  $\text{SiO}_2$  d'une épaisseur d'environ 2 nm se forme sur toutes les surfaces de silicium exposées à l'air (figure 6.12). Les résultats montrent que le taux d'oxygène (de surface) est inversement proportionnel à la taille moyenne des particules (comme le prédit l'équation 6.4).

$$d_{50} \propto \frac{1}{S} \text{ et } [O] \propto S, \text{ donc } [O] \propto \frac{1}{d_{50}} \quad (7.1)$$



**Figure 7.3** Évolution du  $d_{50}$  en fonction du temps de broyage [gauche] et teneur en oxygène en fonction du  $d_{50}$  [droite]

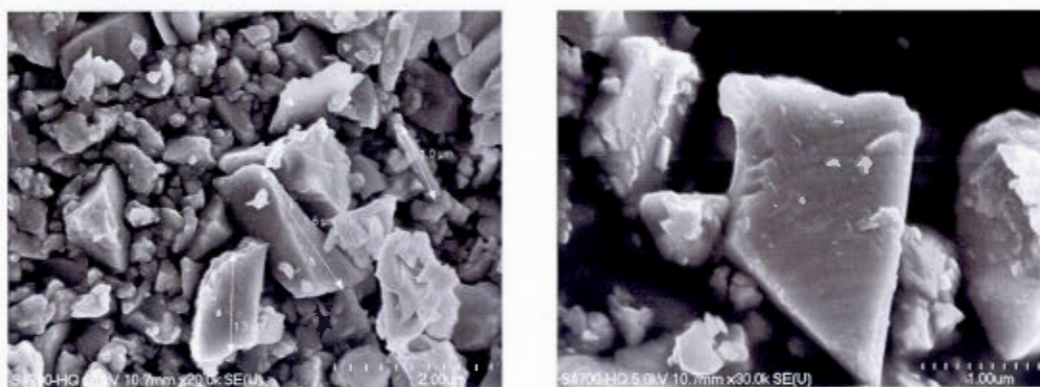
<sup>6</sup> LECO : Marque commerciale d'analyseur d'oxygène par technique de combustion, [www.leco.com](http://www.leco.com)



L'analyse XRD montre que ce silicium est cristallin (figure 6.6) et que la quantité d'impuretés est trop faible pour en détecter la présence par cette technique d'analyse (on ne détecte pas d'autres phases cristallines).

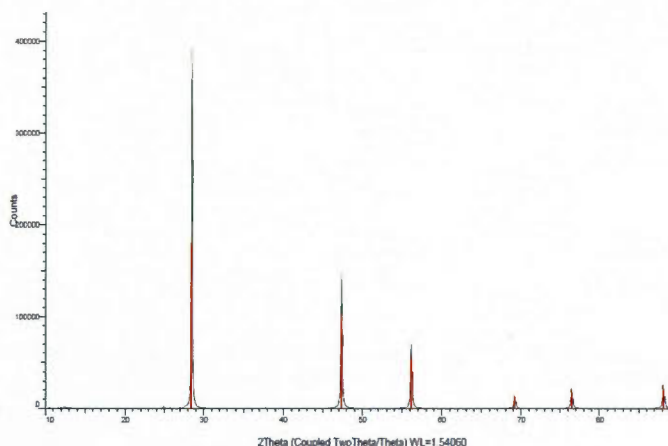
#### 7.1.2 Silicium pulvérisé au broyeur à attrition Pulvis

Du silicium de grade photovoltaïque a été envoyé chez Hosokawa (Japon) pour être traité par un système Pulvis 250 (figure 5.6). L'échantillon a été observé au MEB (figures 5.7 et 7.4). Les images montrent des particules de forme angulaire sans présence de contamination (pas de particules étrangères).



**Figure 7.4** Poudre de silicium broyée à sec au Pulvis

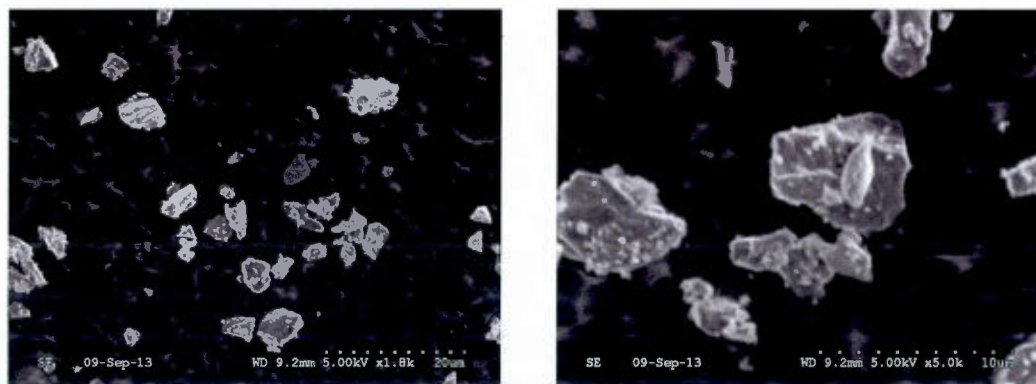
L'analyse granulométrique au laser montre une étroite distribution de tailles de particules : le  $d_{50}$  est à 1.5  $\mu\text{m}$ , et le  $d_{90}$  à 3  $\mu\text{m}$  (figures 5.8 et 5.9). La teneur en oxygène du matériau, par LECO, est de 1.2 %p/p. La surface spécifique, évaluée par BET, est de 3.4  $\text{m}^2/\text{g}$ . Le diffractogramme-X montre que les particules de silicium sont cristallines (figure 7.5).



**Figure 7.5** Diffractogramme-X du silicium broyé au Pulvis

### 7.1.3 Silicium pulvérisé au broyeur à jets

Du silicium métallurgique ayant été préalablement réduit (<1 mm) par un broyeur à rouleaux, puis a été pulvérisé par un broyeur à jets (figure 5.5). L'échantillon a ensuite été observé au MEB (figure 7.6). Les images montrent des particules de forme angulaire sans présence de contamination (particules étrangères).



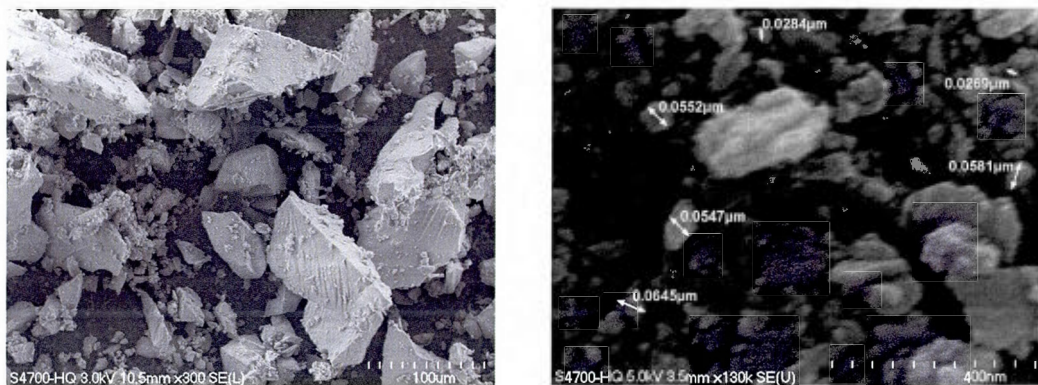
**Figure 7.6** Images MEB de la poudre de silicium broyée au « jet mill » (Hosokawa)

L'analyse granulométrique laser montre une distribution de tailles de particules du broyeur à jets est plus étendue que celle du broyeur Pulvis (figures 5.8 et 5.9) : le  $d_{50}$  est à 5  $\mu\text{m}$ , et le  $d_{90}$  à 9  $\mu\text{m}$ .

Les résultats de la technique de broyage à jets sont très semblables à ceux du broyeur Pulvis. Ces deux méthodes ne sont pas envisagées pour produire directement des nanopoudres mais plutôt pour fournir le matériel de départ pour le système de broyage humide ( $< 10 \mu\text{m}$ ).

#### 7.1.4 Broyage humide au Netzsch

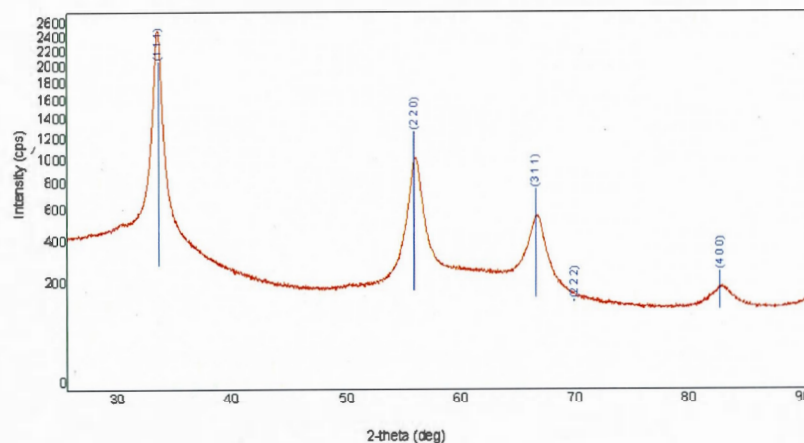
Le silicium pulvérisé Pulvis est dispersé dans l'alcool isopropylique (IPA) (10 à 15 %p/v) puis introduit dans la chambre de broyage du système Labstar (figure 5.10). La chambre de broyage, l'agitateur et les billes de broyage ( $\varnothing 0.2 \text{ mm}$ ) sont composés d'oxyde de zirconium. Le broyage s'est effectué par recirculation de la dispersion de silicium dans le broyeur durant 24 heures. L'échantillon a ensuite été séché au four à convection puis observé au MEB (figure 7.7). On observe de grosses particules angulaires formées par des agglomérations de particules nanométriques. À fort grossissement, on observe des diamètres de particules variant de 5 à 75 nm.



**Figure 7.7** Silicium broyé avec système Netzsch dans l'IPA durant 24 heures

L'analyse de la granulométrie au laser n'a pas pu être effectuée. En effet, lorsqu'on a mélangé le matériel avec l'eau (utilisée pour la dispersion de la poudre dans l'appareil), il y a eu une réaction rapide des particules avec l'eau : une couche translucide fragile et cassante s'est formée à la surface de l'eau. Nous avons donc évalué la taille des cristallites par la méthode de Scherrer (équation 6.5) à l'aide du XRD (figure 7.8). L'élargissement des pics de diffraction correspond à une taille de cristallites de 19 nm.

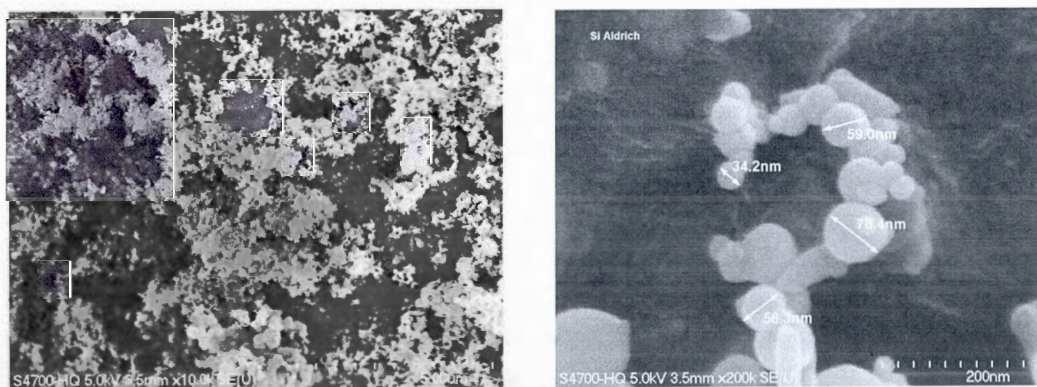




**Figure 7.8**      Diffractogramme-X du silicium broyé au Netzsch pour évaluer la taille des cristallites par la méthode de Scherrer (cristallites : 19 nm)

#### 7.1.5 Photodécomposition au laser

Le silicium nanométrique synthétisé par la méthode de photodécomposition du silane au laser (Aldrich) a été analysé au LECO, un taux d'oxygène élevé a été mesuré : 10.5 %p/p. L'observation au MEB (figure 7.9) montre de très fines particules de forme globulaires et rattachées entre elles.



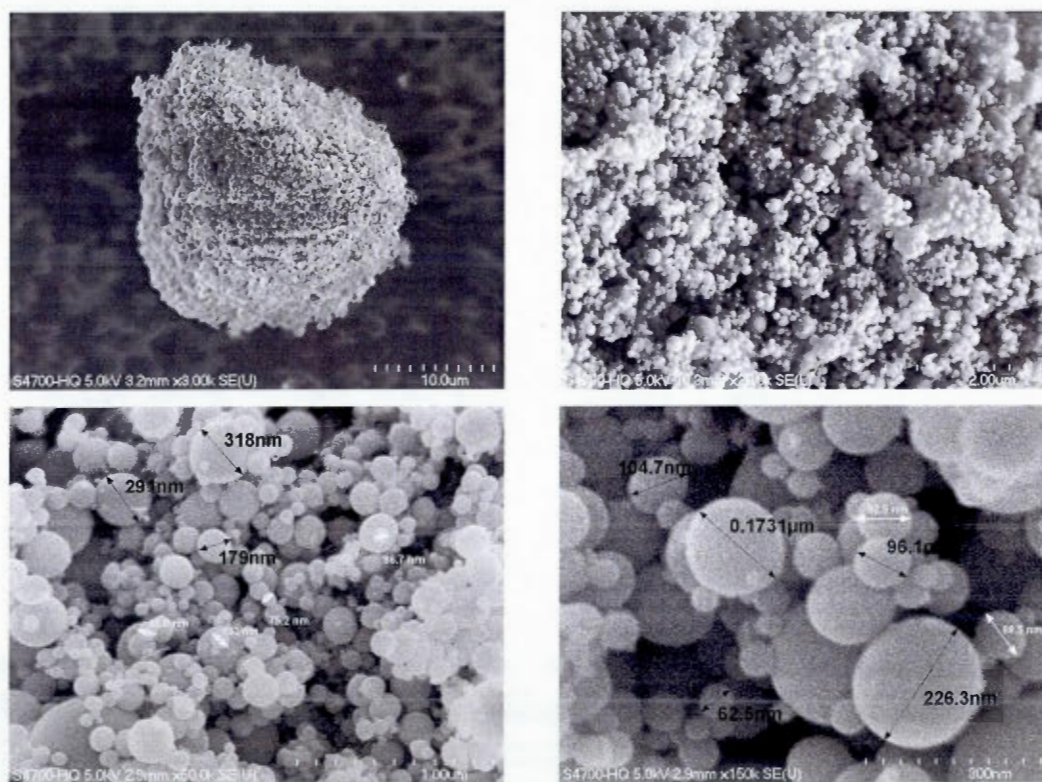
**Figure 7.9**      Silicium nanométrique obtenu par photodécomposition au laser (Aldrich)

### 7.1.6 Synthèse au plasma induit

Des nanoparticules de silicium synthétisées par plasma induit (figure 5.15) ont été obtenues de la compagnie Tekna. Les particules possèdent une grande surface spécifique ( $30.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ), ce qui devrait correspondre à un diamètre moyen de 85 nm :

$$d_{50} = \frac{6}{\left(2330 \times 10^3 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}\right) \cdot \left(30.2 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right)} = 85 \text{ nm} \quad (7.2)$$

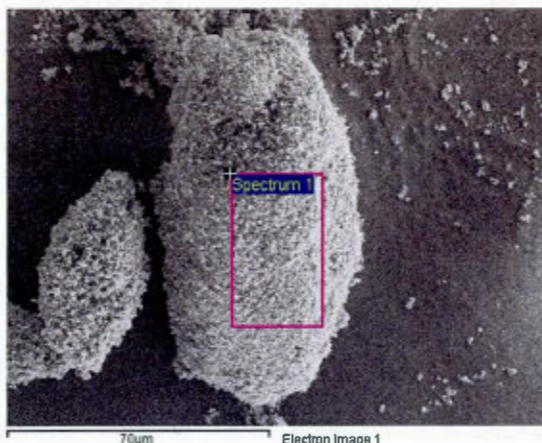
L'observation au MEB montre de très fines particules sphériques ayant un diamètre moyen d'environ 90 nm avec une proportion non négligeable de particules à plus de 200 nm (figure 7.10).



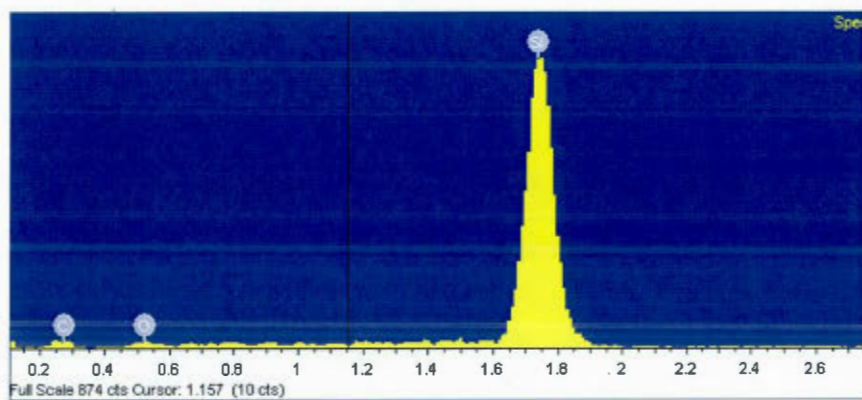
**Figure 7.10** Silicium nanométrique obtenu par plasma induit (Tekna)



L'analyse chimique locale EDS (figures 7.11 et 7.12) montre l'absence d'impureté métallique, la seule impureté significative étant l'oxygène (le carbone provient généralement de l'adhésif du montage).

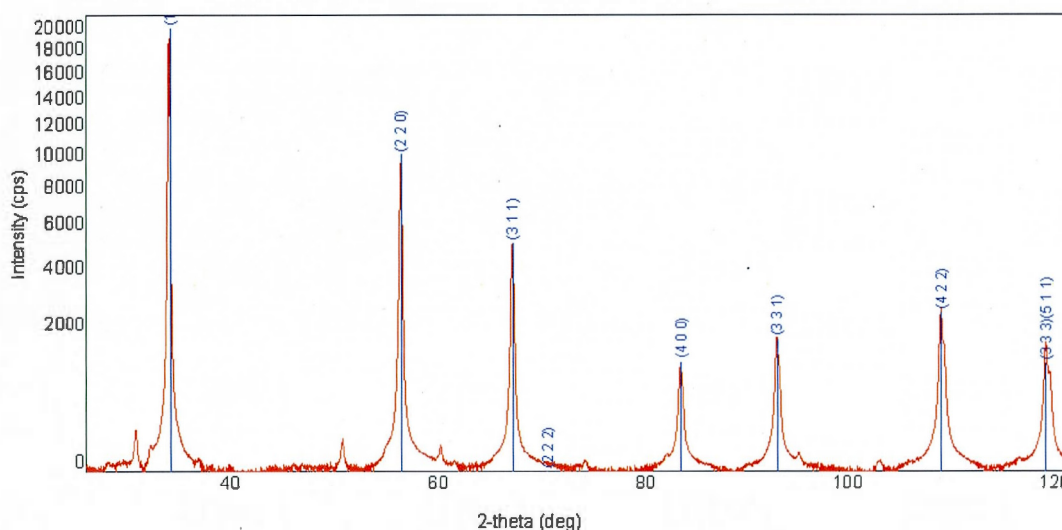


**Figure 7.11** Zone analysée par EDS sur un aggloméré de particules sphériques synthétisées au plasma induit



**Figure 7.12** Spectre EDS de la zone montrée à la figure 7.11 montrant l'absence d'impuretés métalliques (seulement Si et O)

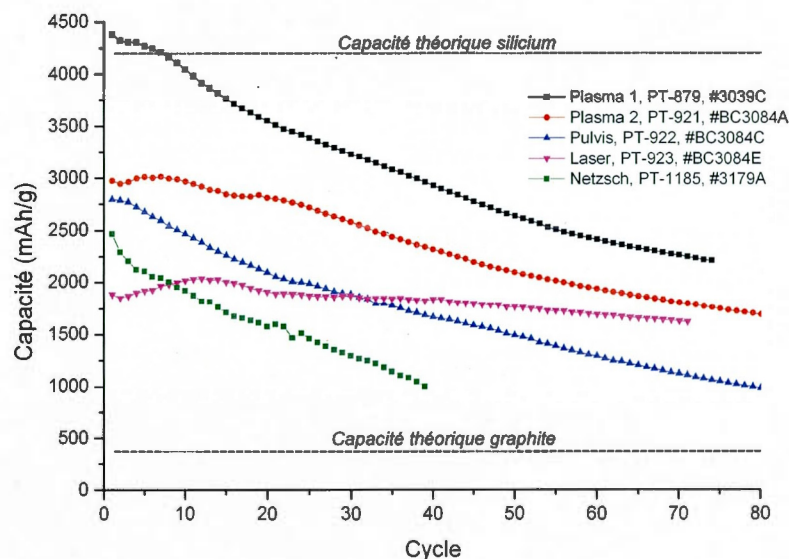
La distribution granulométrique laser n'a pas donné de résultats fiables : la dispersion dans l'eau des nanoparticules ne se fait pas bien. Nous devrions peut-être utiliser un dispersant (ex. Triton-X). L'analyse XRD (figure 7.13) révèle que même si le silicium est refroidi très rapidement ( $\sim 10^5$ °C/s), le silicium est tout-de-même cristallin avec une taille de cristallites de 34 nm.



**Figure 7.13** Silicium nanométrique obtenu par plasma induit (cristallites : 34 nm)

## 7.2 Évaluation électrochimique en demi-pile

Une électrode composite a été fabriquée à partir de cinq (5) matériaux de silicium : deux (2) lots de silicium synthétisés par plasma induit, un (1) broyé au Pulvis, un (1) synthétisé par photodécomposition du silane au laser et un (1) obtenu par broyage humide avec le système Labstar de Netzsch. Chaque électrode a été montée en pile-bouton selon la méthode décrite à la section 6.3.1. Les cyclages ont été effectués entre 5 mV et 1.0 V par rapport à l'électrode  $\text{Li/Li}^+$ . La variation de la capacité spécifique de décharge pour les différents matériaux sont présentés à la figure 7.14.



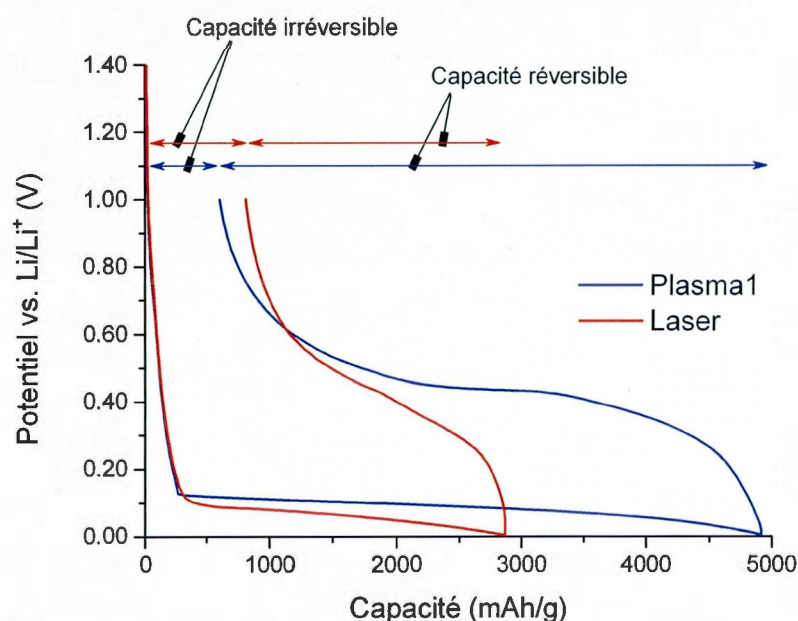
**Figure 7.14** Cyclages de stabilité effectués sur les matériaux d'anode à base de silicium (C/6)

Les deux lots synthétisés par plasma induit (Plasma 1 et 2) présentent une différence importante par rapport à la capacité réversible initiale. En effet, le premier montre une capacité spécifique de 4300 mAh/g et le deuxième, 3000 mAh/g. Nous croyons que la quantité d'oxygène de surface (non mesurée) explique cette différence (Scoyer et al. 2012). Malgré cela, les deux matériaux présentent des vitesses de dégradation similaires en cyclage.

Le silicium broyé au Pulvis possède un  $d_{50}$  d'environ 1  $\mu\text{m}$  et le silicium broyé au Netzsch, environ 20 nm. Les deux matériaux possèdent une capacité initiale (2500 à 3000 mAh/g) et une vitesse de dégradation des performances en cyclage similaires. Le seul fait de diminuer la grosseur des particules de silicium à une taille nanométrique n'améliore pas les performances de l'anode.

Le silicium synthétisé par photodécomposition du silane au laser présente un comportement différent des quatre autres matériaux. En effet, sa capacité spécifique est plus faible mais sa stabilité en cyclage est largement meilleure. Ce matériel est caractérisé par une grande surface spécifique ( $d_{50}$  petit) et une teneur élevée en oxygène (10.5 %p/p).

La teneur en oxygène semble avoir un impact important sur la perte de capacité irréversible initiale, la capacité réversible et la stabilité en cyclage sur l'anode de silicium. On peut comparer le matériau produit par plasma induit (Plasma 1) à celui produit au laser (Laser) (figure 7.15). On voit qu'un matériau possédant une oxydation importante de sa surface (Laser) possède une capacité irréversible plus élevée (environ 30% sa sa capacité initiale vs. 10% pour le plasma) et une capacité réversible plus faible.



**Figure 7.15** Cyclage de formation sur deux électrodes composites de silicium (C/24)

Le phénomène de perte de capacité irréversible initiale a été expliquée par différents auteurs (Graetz et al. 2003, Chen et al. 2007, Zhang 2011). Ainsi, la perte de capacité irréversible proviendrait de la réaction du lithium avec la couche de passivation à la surface des particules de silicium (couche principalement constituée d'oxydes Si-O-Si et de silanols Si-OH).

La teneur élevée en oxygène semble cependant avoir un effet bénéfique sur la stabilité en cyclage. La présence de la couche de passivation constituée d'oxygène améliore significativement le cyclage du matériau produit au laser (figure 7.14). Il semble que la

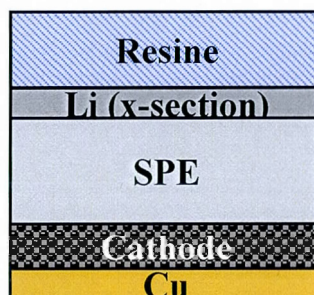


couche de passivation (SEI) joue un rôle critique sur la rétention de la capacité de l'anode de silicium soit en protégeant la surface des particules, soit en maintenant l'intégrité de l'électrode composite (Goodenough et Kim 2009).

### 7.3 Étude de la dégradation en cyclage par MEB *in situ*

L'étude de l'anode composite par MEB *in situ* permet d'observer les variations de volume des particules de silicium durant leur lithiation/délithiation. La technique développée par Hydro-Québec utilise un électrolyte polymère solide (SPE) composé d'une unité moléculaire ayant une forme étoilée et des bras de poly(oxyde d'éthylène) se réticulant après exposition à une source de rayonnement ultraviolet (Allaire et al. 2003). Afin d'assurer la conductivité ionique du polymère, un sel de lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) y est ajouté. L'électrolyte doit cependant être chauffé ( $\sim 60^{\circ}\text{C}$ ) afin de procurer la conductivité ionique adéquate.

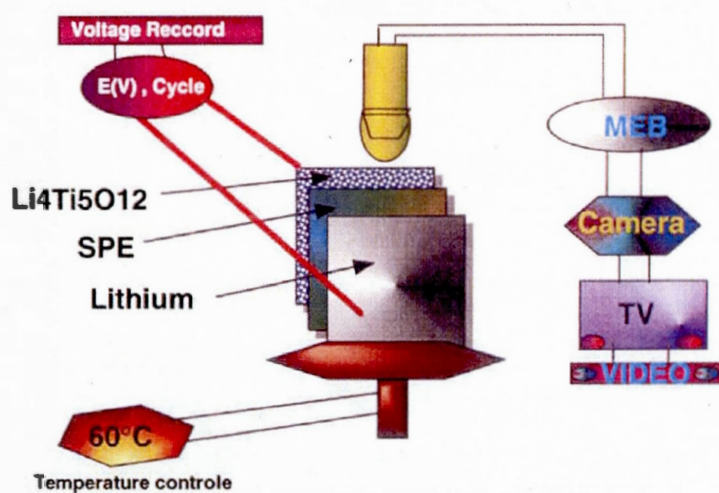
L'électrode composite de silicium (formant la cathode à la figure 7.16) est montée de façon à former une demi-pile par l'ajout d'une couche d'électrolyte polymère solide puis de l'anode de lithium métallique.



**Figure 7.16** Schéma du montage de la demi-pile

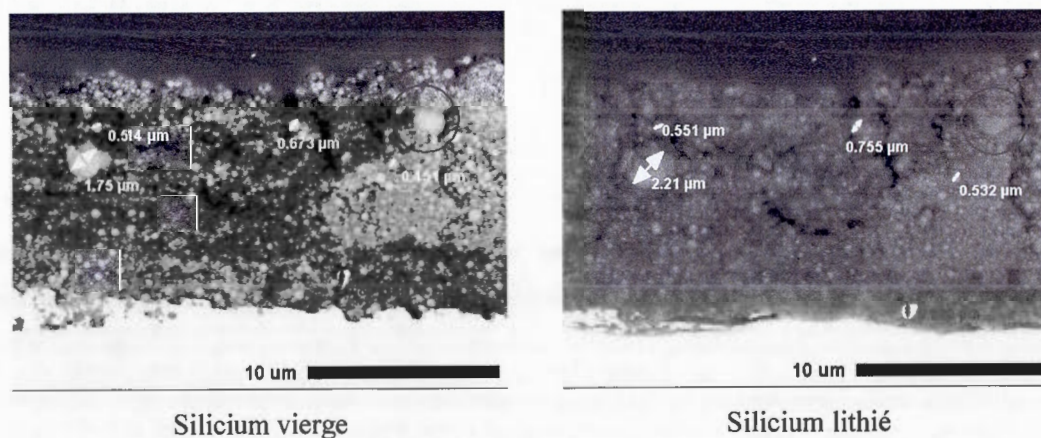
La figure 7.17 décrit le montage instrumental ayant déjà été utilisé dans des études antérieures par Hydro-Québec (Zaghib et al. 1998, Guerfi et al. 2011).





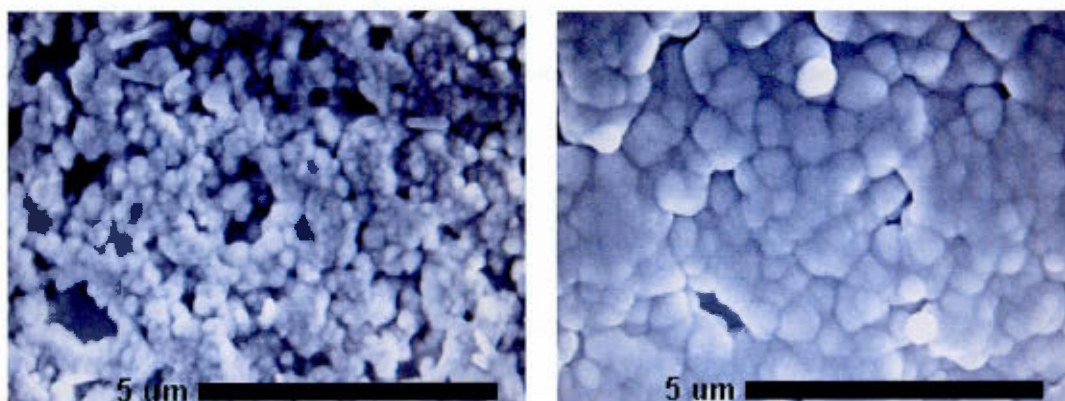
**Figure 7.17** Montage expérimental pour l'étude de l'anode de silicium par MEB *in situ* (Zaghib et al. 1998)

Le montage expérimental nous a permis d'effectuer le cyclage d'une demi-pile de silicium dans l'enceinte du MEB (figure 7.18). Nous avons pu observer le comportement des particules de silicium durant le premier cycle de charge/décharge. Nous avons pu mesurer une augmentation de la taille des particules de silicium durant la lithiation (augmentation de volume de 70 à 100%) sans observer de fissuration pour des particules de taille inférieure à  $2\ \mu\text{m}$ .



**Figure 7.18** Observations MEB du cyclage *in situ* de particules sphériques de silicium (faible grossissement)

En augmentant le grossissement (figure 7.19), on observe mieux l'expansion des particules sphériques de silicium : les nanoparticules gonflent durant la lithiation et forment des contacts particule/particule très comprimés. On n'observe pas de fissuration des particules, la diminution de la taille des particules de silicium semble donc avoir été effective à l'amélioration de leur stabilité mécanique.

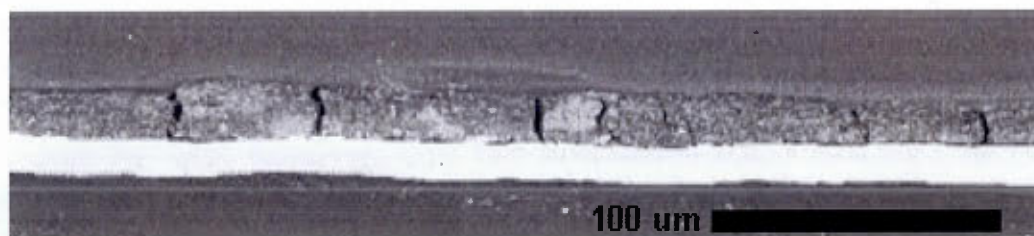


Silicium vierge

Silicium lithié

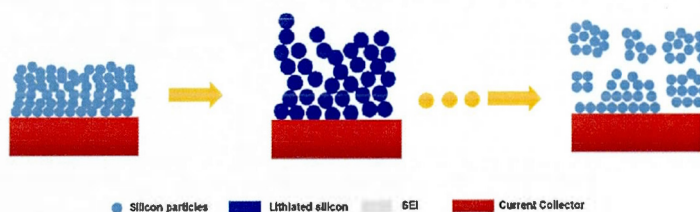
**Figure 7.19** Observations MEB du cyclage *in situ* de particules sphériques de silicium (fort grossissement)

Lors de la première délithiation de la cathode, celle-ci se fissure afin de relâcher les contraintes internes (figure 7.20). Ce mécanisme conduit une perte de contacts électriques entre les agglomérés de particules de silicium et à un décollement partiel avec le collecteur de courant.



**Figure 7.20** Fissuration de l'anode de silicium durant la phase de délithiation du silicium

Ce mécanisme de dégradation de la cathode de nanosilicium a été décrit par quelques auteurs (figure 7.21) (Li et al. 2000, Zhang 2011, He et al. 2012, Wu et Cui 2012).



**Figure 7.21** Schéma du mécanisme de dégradation (Wu et Cui 2012)

#### 7.4 Montage d'une pile Li-ion $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Si}$

Le montage d'une pile Li-ion a été effectué afin de mesurer le comportement de l'anode de silicium dans une pile réelle. Nous avons choisi comme cathode l'un des composés les plus prometteurs pour l'augmentation de la densité d'énergie : l'oxyde spinelle  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LMN) ayant un potentiel rédox de 4.7 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (Arrebola et al. 2009, Fridman et al. 2013).

##### 7.4.1 Cyclage d'une demi-pile Si/Li

Puisque le meilleur résultat de capacité a été obtenu sur le matériel synthétisé au plasma induit (figures 6.32 et 7.14), c'est l'anode que nous avons choisi.

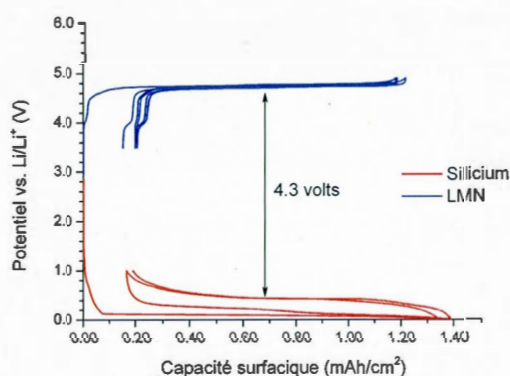
##### 7.4.2 Cyclage d'une demi-pile $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Li}$

Un épandage est effectué avec un matériau de batterie cathodique afin de fabriquer une pile bouton Li-ion. Le matériau sélectionné est le LMN à cause de son potentiel rédox élevé (4.7 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). L'électrode composite est fabriquée avec 89% de LMN, 3% de Denka Black, 3% de VGCF et 5% de PVDF dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).



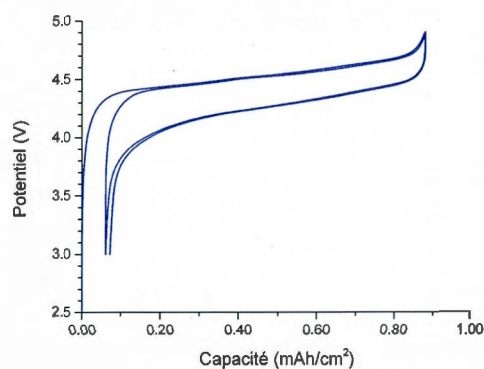
### 7.4.3 Balancement et cyclage d'une pile Li-ion $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Li}$

La capacité spécifique des électrodes de silicium et de LMN ont été mesurées par un cyclage de formation (figure 7.22). Le silicium possède une capacité spécifique de  $1.40 \text{ mAh/cm}^2$  et le LMN, de  $1.20 \text{ mAh/cm}^2$ . La capacité globale maximale peut être atteinte par l'utilisation d'un ratio 1 : 1, il arrive cependant (pour une raison de sécurité) que ce ratio soit légèrement modifié (section 6.3.3). À la figure 7.22, nous pouvons voir que le silicium est légèrement en excès par rapport au LMN : ceci devrait avoir tendance à diminuer la capacité globale de la pile en générant un réactif limitant.



**Figure 7.22** Calcul du balancement de la pile lithium-ion  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Si}$  à partir des cyclages de formation des demi-piles, PT-879 & PT-645, #3039C & #2230J

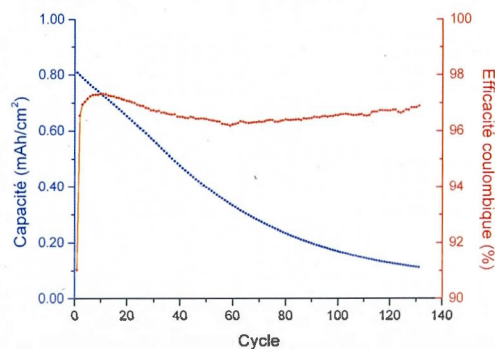
Le résultat du cyclage galvanostatique de la pile Li-ion est donné à la figure 7.23. On mesure une capacité réversible de  $0.80 \text{ mAh/cm}^2$  et un voltage moyen de 4.3 volts pour la pile LMN/Si. On constate que les pertes de capacité irréversible ont eu un effet cumulatif qui a été soustrait de la capacité initiale de l'électrode limitante (LMN) (équation 7.3).



**Figure 7.23** Cyclage galvanostatique de formation d'une pile-bouton Li-ion  
 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Si}$  (C/24), PT-645/PT-879, #3149J

$$\frac{Q}{S} = 1.20 \frac{\text{mAh}}{\text{cm}^2} - \left( 0.20 \frac{\text{mAh}}{\text{cm}^2} + 0.20 \frac{\text{mAh}}{\text{cm}^2} \right) = 0.80 \frac{\text{mAh}}{\text{cm}^2} \quad (7.3)$$

La stabilité de la pile Li-ion LMN/Si (figure 7.24) n'est pas meilleure que la stabilité de l'anode de silicium correspondante (figure 6.34). Ainsi, la durée de vie de la présente pile Li-ion LMN/Si est limitée par la durée de vie de son anode de silicium.



**Figure 7.24** Cyclage de stabilité en décharge d'une pile-bouton Li-ion  
 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4/\text{Si}$  (C/6), PT-645/PT-879, #3149J



## CONCLUSION

Avec son plan d'action 2011-2020 sur les véhicules électriques, le gouvernement du Québec vise à ce que, dans un avenir prochain, le véhicule électrique occupe une place importante dans le système de transport terrestre québécois. De concert avec le gouvernement du Québec, Hydro-Québec entend oeuvrer au développement de technologies, d'infrastructures et d'initiatives commerciales qui contribueront à l'électrification des transports terrestres.

Il existe cependant de nombreux problèmes technologiques à résoudre avant que le véhicule électrique ne surclasse le véhicule à essence. Son principal problème est sa faible autonomie qui conduit à l'immobilisation du véhicule dès que sa batterie est déchargée. L'autonomie autorisée par une batterie lithium-ion traditionnelle dépend de la quantité d'ions de lithium que peut accepter l'anode de graphite. Le silicium offre une capacité nettement supérieure à celle du carbone (4200 vs. 372 mAh/g), mais résiste mal aux cycles de charge et de décharge. L'anode à base de silicium subit une expansion volumique importante durant l'absorption d'ions lithium (320%), un changement d'état qui conduit rapidement à sa dégradation.

Les nanotechnologies sont peut-être la clé du problème : les nanoparticules de silicium exhibent la propriété mécanique de superplasticité. Ainsi, le solide cristallin peut être déformé bien au-delà de sa résistance normale. L'observation *in situ* au microscope électronique à balayage a permis de constater une nette amélioration dans la résistance du silicium à la fissuration. Cependant, le seul fait de diminuer la grosseur des particules de silicium à une taille nanométrique n'améliore pas significativement les performances de l'anode de silicium.

Le silicium est sujet au phénomène de perte de capacité irréversible initiale à cause de la passivation de sa surface par l'oxygène de l'air. De plus, les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer et se fusionner durant leur lithiation.

Des teneurs élevées en oxygène semblent avoir un effet bénéfique sur la stabilité de l'anode de silicium en cyclage. Il semble que la couche de passivation (SEI) joue un rôle critique sur la rétention de la capacité de l'anode de silicium soit en protégeant la surface des particules, soit en aidant à conserver l'intégrité de l'électrode composite.

Quelques articles ont été publiés dernièrement et font état d'améliorations significatives des performances du silicium comme matériau d'anode. Ces recherches portent majoritairement sur la formation d'une couche de passivation stable sur les particules de silicium. Les trois approches les plus prometteuses sont :

1. L'utilisation d'additif à l'électrolyte de carbonates afin de stabiliser la couche SEI du silicium (ex. : carbonate de fluoroéthylène, FEC, figure 8.1) (Choi et al. 2006, Dalavi et al. 2012, Liu et al. 2012, Fridman et al. 2013);

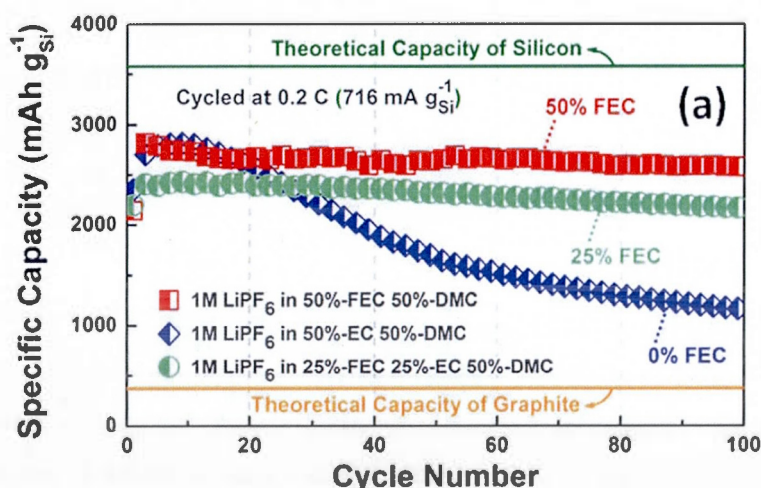
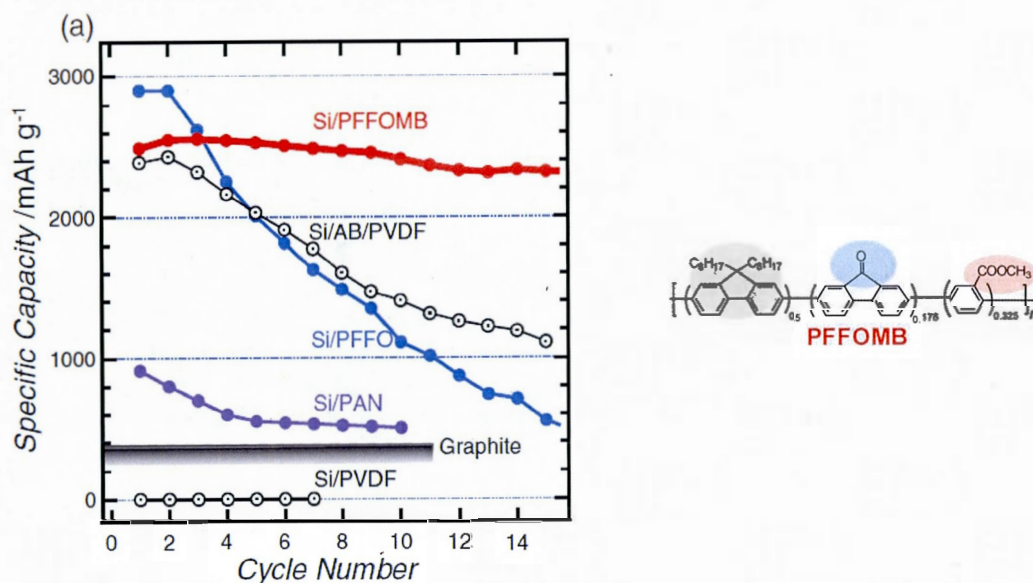


Figure 8.1

Influence du FEC sur les performances de l'anode de silicium (Liu et al. 2012)

2. La formation d'une couche protectrice sur les particules de silicium pour prévenir la passivation ou pour former une SEI synthétique (ex. : polymère conducteur, figure 8.2) (Liu et al. 2011);



## APPENDICE A

## CALCUL DU DIFFRACTOGRAMME-X DU SILICIUM

Les intensités théoriques du diffractogramme-X obtenu par la méthode de poudres peuvent se calculer avec la formule suivante :

$$I = (F \times F^*) \cdot P \cdot FL \quad (A.1)$$

où F est le facteur de structure, F\* est le complexe conjugué de F, P est le facteur de multiplicité et FL, le facteur de polarisation de Lorentz (Cullity 1978).

## A.1 Calcul du facteur de structure

Le facteur de structure F est généralement donné par un nombre complexe et représente à la fois l'amplitude et la phase de l'onde diffractée obtenue par la sommation de l'influence de tous les atomes de la maille. Le facteur de structure est également défini par la formule générale suivante:

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} \quad (A.2)$$

où  $f_j$  est nommé le facteur de diffraction atomique de l'atome j et les indices uvw sont les coordonnées de l'atome j dans la maille élémentaire. On peut ainsi calculer le facteur de structure F de la maille du silicium si on connaît les coordonnées uvw de ces 8 atomes dans la maille :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \end{pmatrix}$$

$$F = f_{Si} \cdot e^{2\pi i(0+0+0)} + f_{Si} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + 0\right)} + f_{Si} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{h}{2} + 0 + \frac{l}{2}\right)} + f_{Si} \cdot e^{2\pi i\left(0 + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)} \\ + f_{Si} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{h}{4} + \frac{k}{4} + \frac{l}{4}\right)} + f_{Si} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{3h}{4} + \frac{3k}{4} + \frac{l}{4}\right)} + f_{Si} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{h}{4} + \frac{3k}{4} + \frac{3l}{4}\right)} + f_{Si} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{3h}{4} + \frac{k}{4} + \frac{3l}{4}\right)} \quad (A.3)$$

$$F = f_{Si} \cdot \left[ 1 + e^{\pi i\left(\frac{h+k+l}{2}\right)} \right] \cdot \left[ 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} \right] \quad (A.4)$$

L'équation A.4 ainsi obtenue et simplifiée représente le facteur de structure du silicium. Comme on peut le constater à la figure 6.2, la structure diamant ne figure pas sur la liste des 14 réseaux définis par Bravais. On peut démontrer pourquoi elle n'y figure pas : elle provient de la combinaison d'une translation du réseau cubique à faces centrées avec un motif à deux atomes. L'équation A.4 peut ainsi être factorisée en deux termes mathématiques, soit le facteur de structure du motif et celui du réseau de nœuds cubique à faces centrées :

$$F = F_{\text{motif}} \times F_{\text{réseau}} \quad (A.5)$$

Afin de démontrer l'équation A.5, on peut refaire le calcul du facteur de structure (Waseda, Matsubara et al. 2011). Les coordonnées uvw des 4 nœuds du réseau cubique à faces centrées (cfc) et celles du motif à deux atomes sont :

Réseau cfc :  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

Motif :  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$



Le facteur de structure du réseau de nœuds est :

$$\begin{aligned} F_{\text{réseau}} &= e^{2\pi(0+0+0)} + e^{2\pi\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + 0\right)} + e^{2\pi\left(\frac{h}{2} + 0 + \frac{l}{2}\right)} + e^{2\pi\left(0 + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)} \\ &= 1 + e^{\pi(h+k)} + e^{\pi(h+l)} + e^{\pi(k+l)} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Le facteur de structure du motif est :

$$\begin{aligned} F_{\text{motif}} &= f_{Si} \cdot e^{2\pi(0+0+0)} + f_{Si} \cdot e^{2\pi\left(\frac{h}{4} + \frac{k}{4} + \frac{l}{4}\right)} \\ &= f_{Si} \cdot \left[ 1 + e^{\pi\left(\frac{h+k+l}{2}\right)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

On peut donc, en multipliant le facteur de réseau avec celui du motif, simplifier considérablement le calcul du facteur de structure :

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{motif}} \times F_{\text{réseau}} \\ &= f_{Si} \cdot \left[ 1 + e^{\pi\left(\frac{h+k+l}{2}\right)} \right] \cdot \left[ 1 + e^{\pi(h+k)} + e^{\pi(h+l)} + e^{\pi(k+l)} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

On trouve que le facteur de structure associé au réseau cfc (équation A.6) est nul si les indices hkl du plan est un mélange de chiffres pair et impair. Si les indices de plan hkl sont tous pairs ou tous impairs, la solution sera non-nulle et le facteur de structure F sera égal à :

$$F = 4f_{Si} \cdot \left[ 1 + e^{\pi\left(\frac{h+k+l}{2}\right)} \right] \quad (\text{A.9})$$

Selon la théorie mathématique des nombres complexes, le facteur de structure conjugué  $F^*$  est :

$$F^* = 4f_{Si} \cdot \left[ 1 + e^{-\pi\left(\frac{h+k+l}{2}\right)} \right] \quad (\text{A.4})$$

Le carré de la norme du facteur de structure  $|F|^2$  sera donc :

$$\begin{aligned}
 |F|^2 &= |F \times F^*| \\
 &= 16 f_{Si}^2 \cdot \left[ 1 + e^{i\pi \left( \frac{h+k+l}{2} \right)} \right] \cdot \left[ 1 + e^{-i\pi \left( \frac{h+k+l}{2} \right)} \right] \\
 &= 16 f_{Si}^2 \cdot \left[ 2 + e^{i\pi \left( \frac{h+k+l}{2} \right)} + e^{-i\pi \left( \frac{h+k+l}{2} \right)} \right]
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

On peut substituer la partie complexe de l'équation en utilisant l'identité trigonométrique suivante :

$$e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x \tag{A.6}$$

Ainsi, la norme du facteur de structure pour le silicium devient :

$$|F|^2 = 32 f_{Si}^2 \cdot \left[ 1 + \cos \frac{\pi}{2} (h + k + l) \right] \tag{A.7}$$

Grâce à la résolution du facteur de structure du silicium, on en vient à formuler les règles de diffraction suivantes pour les plans cristallins :

- i. Si  $h+k+l$  est un entier impair .....  $|F|^2 = 32 f_{Si}^2$  ;
- ii. Si  $h+k+l$  est un multiple impair de 2 .....  $|F|^2 = 0$  ;
- iii. Si  $h+k+l$  est un multiple pair de 2 .....  $|F|^2 = 64 f_{Si}^2$  ;
- iv. Bien sûr, si  $hkl$  est un mélange de chiffres pair et impair .....  $|F|^2 = 0$  .

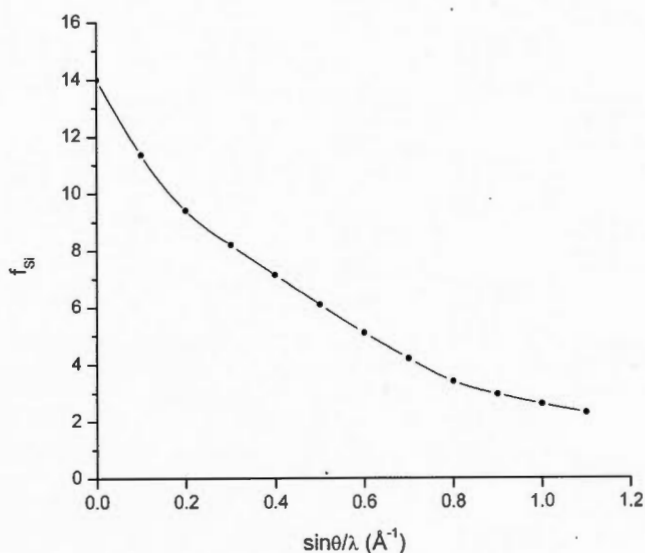
On vient ainsi d'exprimer les règles d'extinction de la structure cubique diamant (tableau A.1).

**Tableau A.1** Règles d'extinction pour la diffraction des rayons-X pour le réseau cubique

Indices hkl	$h^2+k^2+l^2$	Cubique simple	Cubique centré	Cubique à faces centrées	Cubique diamant
100	1	X			
110	2	X	X		
111	3	X		X	X
200	4	X	X	X	
210	5	X			
211	6	X	X		
220	8	X	X	X	X
221 et 300	9	X			
310	10	X	X		
311	11	X			X
222	12	X	X	X	
320	13	X			
321	14	X	X		
400	16	X	X	X	X
410 et 322	17	X			
411 et 330	18	X	X		
331	19	X		X	X
420	20	X	X	X	
421	21	X			
332	22	X	X		

**A.2** Calcul du facteur de diffraction atomique

Les rayons-X sont diffusés presque entièrement par les électrons et l'intensité de la radiation diffusée par un atome particulier doit dépendre de la distribution de tous les électrons dans l'atome. Pour les petits angles de diffraction l'amplitude du faisceau diffusé est égale à la somme des amplitudes des faisceaux qui seraient diffusés par chaque électron individuel. Dans ces conditions, l'amplitude totale est proportionnelle au nombre d'électrons. Le facteur de diffusion atomique pourra donc être pris égal au nombre d'électrons. Pour des angles de diffraction plus grands les différents rayons diffusés vont interférer, la diffusion sera réduite et le facteur deviendra plus petit que le nombre d'électrons. Les valeurs des facteurs de diffraction atomique peuvent se retrouver dans des tables spécialisées, la figure A.1 présente le facteur de diffraction atomique de silicium.



**Figure A.1** Facteur de diffraction atomique du silicium (Cullity 1978)

### A.3 Calcul du facteur de multiplicité

Le facteur de multiplicité  $P$  représente le nombre de plans cristallins qui ont la même distance  $d_{hkl}$  et le même facteur de structure mais une orientation différente dans la maille élémentaire. La famille de plans d'indices (100) regroupe tous les plans suivants :

$$(1 \ 0 \ 0) \ (0 \ 1 \ 0) \ (0 \ 0 \ 1) \ (\bar{1} \ 0 \ 0) \ (0 \ \bar{1} \ 0) \ (0 \ 0 \ \bar{1})$$

La famille de plan d'indices (100), ou (h00), aura donc un facteur de multiplicité de 6. La famille de plans d'indices (111) regroupe tous les plans suivants :

$$(1 \ 1 \ 1) \ (\bar{1} \ 1 \ 1) \ (1 \ \bar{1} \ 1) \ (1 \ 1 \ \bar{1}) \ (\bar{1} \ \bar{1} \ 1) \ (\bar{1} \ 1 \ \bar{1}) \ (1 \ \bar{1} \ \bar{1}) \ (\bar{1} \ \bar{1} \ \bar{1})$$

La famille de plan d'indices (111), ou (hhh), aura donc un facteur de multiplicité de 8.

La probabilité qu'un plan (111) soit correctement orienté par rapport au faisceau incident de rayons-X pour la réflexion est donc  $4/3$  la probabilité que le plan (100) soit correctement orienté. Ainsi, pour le système cubique, le tableau A.2 donne les facteurs de multiplicité pour chaque plan :

**Tableau A.2** Facteurs de multiplicité pour le système cubique

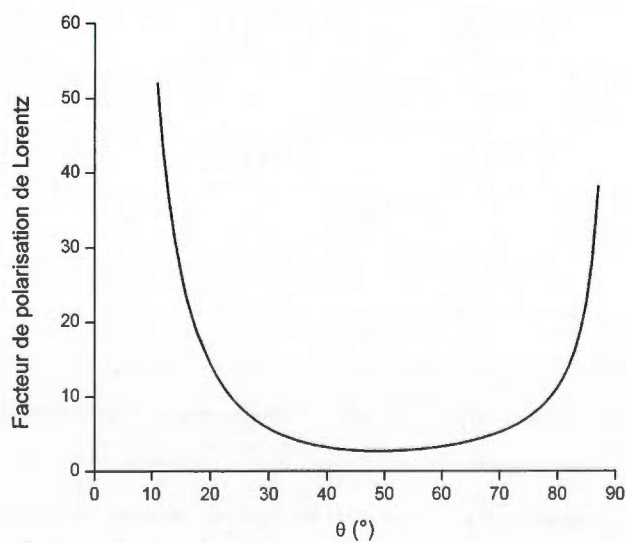
Indices de plan	Facteur de multiplicité P
hkl	48
hkk	24
hk0	24
hh0	12
hhh	8
h00	6

**A.4** Calcul du facteur de polarisation de Lorentz

Le facteur de polarisation de Lorentz (FL) se calcule avec l'angle de diffraction  $\theta$  de Bragg :

$$FL = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (\text{A.8})$$

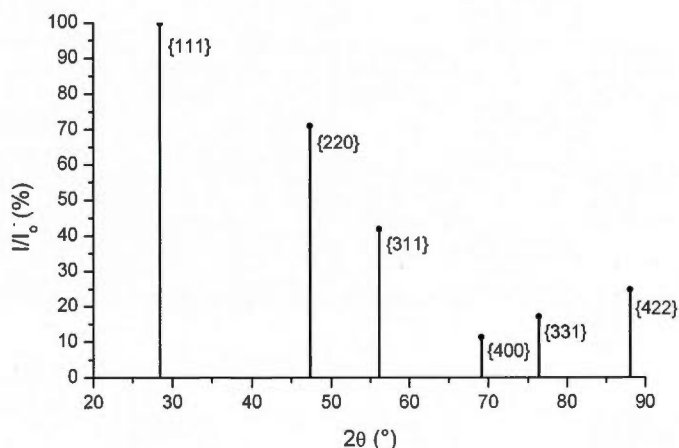
Ce facteur tient en compte la distribution spatiale des rayons-X selon l'angle de mesure  $\theta$  (figure A.2).

**Figure A.2** Facteur de polarisation de Lorentz



### A.5 Diffractogramme théorique du silicium

Le calcul théorique du diffractogramme du silicium se fait en normalisant les résultats des intensités calculées à partir de l'équation A.1 pour le silicium (structure diamant avec  $a = 5.4309 \text{ \AA}$ ), les détails du calcul se trouvent au tableau A.3 et les résultats sont présentés à la figure A.3 :



**Figure A.3** Diffractogramme théorique du silicium et indexation des plans (hkl)

On peut remarquer des différences entre le diffractogramme mesuré (figure 6.6) et théorique (figure A.3). Ces différences peuvent être expliquées par les principales sources d'erreurs de la méthode de poudres : celles reliées à l'appareil, à la production des rayons-X et à la préparation de l'échantillon.

La poudre doit être très fine, pour que les cristaux aient la chance d'être orientés dans toutes les directions avec la même probabilité pour que les intensités des diffractions soient représentatives de l'échantillon. La poudre de silicium qui a été mesurée était grossière, cela a peut-être provoqué des orientations préférentielles de plans et des mesures d'intensité différentes de ceux attendues.

L'appareil doit être correctement calibré pour que l'angle de mesure corresponde bien à l'angle sur le graphique. Ceci peut être vérifié par la mesure sur un étalon d'un pic dont l'angle est bien connu. La position des pics des deux diffractogrammes correspond bien.

La méthode de poudres utilise un faisceau de rayons-X monochromatique. La méthode utilisée pour produire ce faisceau met au profit l'émission caractéristique de l'élément constituant la cible de la lampe (le cuivre). En ayant une tension élevée, on favorise l'émission caractéristique  $K_\alpha$  et  $K_\beta$ , accompagné d'un faible spectre blanc. La partie optique de l'appareil doit éliminer toutes les radiations autres que  $K_{\alpha 1}$ . Cependant, une partie de la radiation  $K_{\alpha 2}$  passe, ce qui produit des élargissements de pics et des dédoublements. Ceci entraîne des erreurs de lecture sur le diffractogramme. Pour les angles élevés, il faut faire attention de ne pas confondre un dédoublement dû à la radiation  $K_{\alpha 2}$  à un nouveau pic (figure 6.6). Comme exemple, on peut calculer le dédoublement de pics du plan (422) :

$$2\theta = 2 \cdot a \sin \left[ \frac{1.540562}{2 \cdot 5.4309} \cdot \sqrt{4^2 + 2^2 + 2^2} \right] = 88.03^\circ \quad (\text{A.9})$$

$$2\theta = 2 \cdot a \sin \left[ \frac{1.544390}{2 \cdot 5.4309} \cdot \sqrt{4^2 + 2^2 + 2^2} \right] = 88.30^\circ \quad (\text{A.10})$$

**Tableau A.3**    Calcul des intensités théoriques pour le silicium

hkl	$h^2+k^2+l^2$	$d_{hkl}$ (Å)	$\sin\theta$	$\theta$ (°)	$2\theta$ (°)	$\sin\theta/\lambda$ (Å <sup>-1</sup> )	$f_{Si}$	$ F ^2$	P	FL	I	I/I <sub>0</sub> (%)
100	1	5.4309	0.142	8.2	16.3	0.09	11.6	0	6	96.48	0	0
110	2	3.8402	0.201	11.6	23.1	0.13	10.8	0	12	46.82	0	0
111	3	3.1355	0.246	14.2	28.4	0.16	10.2	3329	8	30.31	807293	100
200	4	2.7155	0.284	16.5	33.0	0.18	9.8	0	6	22.08	0	0
210	5	2.4288	0.317	18.5	37.0	0.21	9.28	0	24	17.17	0	0
211	6	2.2172	0.347	20.3	40.7	0.23	9.04	0	24	13.92	0	0
220	8	1.9201	0.401	23.7	47.3	0.26	8.68	4822	12	9.90	573021	71
221	9	1.8103	0.425	25.2	50.4	0.28	8.44	0	6	8.59	0	0
300	9	1.8103	0.425	25.2	50.4	0.28	8.44	0	24	8.59	0	0
310	10	1.7174	0.449	26.6	53.3	0.29	8.32	0	24	7.55	0	0
311	11	1.6375	0.470	28.1	56.1	0.31	8.10	2100	24	6.71	338227	42
222	12	1.5678	0.491	29.4	58.9	0.32	7.99	0	8	6.03	0	0
320	13	1.5063	0.511	30.8	61.5	0.33	7.89	0	24	5.46	0	0
321	14	1.4515	0.531	32.1	64.1	0.34	7.78	0	48	4.99	0	0
400	16	1.3577	0.567	34.6	69.1	0.37	7.47	3571	6	4.25	91104	11
322	17	1.3172	0.585	35.8	71.6	0.38	7.36	0	24	3.96	0	0
410	17	1.3172	0.585	35.8	71.6	0.38	7.36	0	24	3.96	0	0
330	18	1.2801	0.602	37.0	74.0	0.39	7.26	0	24	3.72	0	0
411	18	1.2801	0.602	37.0	74.0	0.39	7.26	0	12	3.72	0	0
331	19	1.2459	0.618	38.2	76.4	0.40	7.15	1636	24	3.51	137944	17
420	20	1.2144	0.634	39.4	78.7	0.41	7.05	0	24	3.34	0	0
421	21	1.1851	0.650	40.5	81.1	0.42	6.94	0	48	3.19	0	0
332	22	1.1579	0.665	41.7	83.4	0.43	6.84	0	24	3.07	0	0
422	24	1.1086	0.695	44.0	88.0	0.45	6.73	2899	24	2.88	200604	25

$a = 5.4309 \text{ Å}$  et  $\lambda_{K\alpha 1} = 1.540562 \text{ Å}$

## BIBLIOGRAPHIE

Abel, P. R., et al. (2012). "Improving the Stability of Nanostructured Silicon Thin Film Lithium-Ion Battery Anodes through Their Controlled Oxidation." ACS Nano **6**(3): 2506-2516.

Abruna, H. D., et al. (2008). "Batteries and electrochemical capacitors." Physics Today **61**(12): 43-47.

AFP (2012). GM va modifier les Volt pour minimiser les risques d'incendie. La Presse, 5 janvier 2012.

Allaire, F., et al. (2003). Highly-stable polymeric electrolyte and use thereof in electrochemical systems. **WO 2003063287**.

Armand, M., et al. (2000). New electrode materials with high surface conductivity. **CA 2,307,119**.

Armand, M. and J. M. Tarascon (2008). "Building better batteries." Nature **451**(7179): 652-657.

Arnold, G., et al. (2003). "Fine-particle lithium iron phosphate  $\text{LiFePO}_4$  synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique." Journal of Power Sources **119-121**(0): 247-251.

Arora, P. and Z. Zhang (2004). "Battery Separators." Chemical Reviews **104**(10): 4419-4462.

Arrebola, J. C., et al. (2009). "Combining 5V  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel and Si nanoparticles for advanced Li-ion batteries." Electrochemistry Communications **11**(5): 1061-1064.

Baranchugov, V., et al. (2007). "Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes." Electrochemistry Communications **9**(4): 796-800.

Bélanger, A. and M. Robitaille (1988). Dense anodes of lithium alloys for all solid batteries. **US 4,794,060**.

Bernard, J. and K. Miroslav (2008). "Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Microscope, échantillons et diffraction." Techniques de l'ingénieur Essais métallographiques des métaux et alliages base documentaire : TIB343DUO(ref. article : m4134).

Boukamp, B. A., et al. (1981). "All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix." Journal of The Electrochemical Society **128**(4): 725-729.

Boulos, M. (2004). "Plasma power can make better powders." Metal Powder Report **59**(5): 16-21.

Brunauer, S., et al. (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." Journal of the American Chemical Society **60**(2): 309-319.

Bukowski, A. (2013). "Czochralski-Grown Silicon Crystals for Microelectronics." Acta Physica Polonica A **124**(2): 235-238.

Cabane, B. (2003). "Formulation des dispersions." Techniques de l'ingénieur Principes de formulation base documentaire : TIB489DUO(ref. article : j2185).

Cannon, W. R., et al. (1982). "Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling." Journal of the American Ceramic Society **65**(7): 324-330.

Cannon, W. R., et al. (1982). "Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: II, Powder Characteristics and Process Variables." Journal of the American Ceramic Society **65**(7): 330-335.

Chan, C. C. (2007). "The State of the Art of Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles." Proceedings of the IEEE **95**(4): 704-718.



Chan, C. K., et al. (2008). "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires." Nat Nano **3**(1): 31-35.

Chan, C. K., et al. (2009). "Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires." Journal of Power Sources **189**(1): 34-39.

Chang, W.-S., et al. (2012). "Quartz (SiO<sub>2</sub>): a new energy storage anode material for Li-ion batteries." Energy & Environmental Science **5**(5): 6895-6899.

Chase, M. W. J., et al. (1998). NIST-JANAF Thermochemical Tables, American Inst. of Physics.

Chatelet, J. (1996). "Systèmes optroniques semi-actifs Application du laser à la granulométrie." Techniques de l'ingénieur(ref. article : e4410).

Chen, L., et al. (2007). "Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries." Journal of Power Sources **174**(2): 538-543.

Choi, N.-S., et al. (2006). "Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode." Journal of Power Sources **161**(2): 1254-1259.

Corriu, R. and P. Jutzi (1996). Tailor-made silicon-oxygen compounds: from molecules to materials, Vieweg.

Cullity, B. D. (1978). Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley.

Dalavi, S., et al. (2012). "Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes." Journal of The Electrochemical Society **159**(5): A642-A646.

Davis, J. R., Jr., et al. (1980). "Impurities in silicon solar cells." Electron Devices, IEEE Transactions on **27**(4): 677-687.

Dey, A. N. (1971). "Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes." Journal of The Electrochemical Society **118**(10): 1547-1549.

Dominko, R., et al. (2006). "Porous olivine composites synthesized by sol-gel technique." Journal of Power Sources **153**(2): 274-280.

Dosaj, V., et al. (2000). Silicon and Silicon Alloys, Chemical and Metallurgical. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc.

Doughty, D. and P. Roth (2012). "A general discussion of Li ion battery safety." Interface no. 2(Summer 2012).

Duval, M. and Y. Giguère (1994). Electrochemical cell for polymer electrolyte-lithium batteries (ACEP). **US Patent 5,360,684**.

Ehsani, M., et al. (2009). Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles: Fundamentals, Theory, and Design, Second Edition, Taylor & Francis.

Fauteux, D. and R. Koksang (1993). "Rechargeable lithium battery anodes: alternatives to metallic lithium." Journal of Applied Electrochemistry **23**(1): 1-10.

Filtvedt, W. O., et al. (2012). "Chemical vapor deposition of silicon from silane: Review of growth mechanisms and modeling/scaleup of fluidized bed reactors." Solar Energy Materials and Solar Cells **107**(0): 188-200.

Forwald, K. R. and L. Arnberg (2001). "Microstructural development in rapidly solidified silicon-rich alloys." Materials Science and Engineering: A **304-306**(0): 125-128.

Fridman, K., et al. (2013). "A new advanced lithium ion battery: Combination of high performance amorphous columnar silicon thin film anode, 5V  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel cathode and fluoroethylene carbonate-based electrolyte solution." Electrochemistry Communications **33**(0): 31-34.

Fukui, H., et al. (2013). "Structures and lithium storage performance of Si-O-C composite materials depending on pyrolysis temperatures." Journal of Power Sources **243**(0): 152-158.

Goodenough, J. B. and Y. Kim (2009). "Challenges for Rechargeable Li Batteries†." Chemistry of Materials **22**(3): 587-603.

Goodenough, J. B. and K. Mizushima (1981). Electrochemical cell with new fast ion conductors. **US Patent 4,302,518**.

Goodenough, J. B., et al. (1999). Cathode materials for secondary (rechargeable) lithium batteries. **US Patent 5,910,382**.

Graetz, J., et al. (2003). "Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon." Electrochemical and Solid-State Letters **6**(9): A194-A197.

Guerfi, A., et al. (2011). "SiO<sub>x</sub>-graphite as negative for high energy Li-ion batteries." Journal of Power Sources **196**(13): 5667-5673.

Guerfi, A., et al. (2010). "Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance." Journal of Power Sources **195**(3): 845-852.

Guo, J., et al. (2010). "Development of Nanopowder Synthesis Using Induction Plasma." Plasma Science and Technology **12**(2): 188.

He, Y., et al. (2012). "Shape evolution of patterned amorphous and polycrystalline silicon microarray thin film electrodes caused by lithium insertion and extraction." Journal of Power Sources **216**(0): 131-138.

Hohmann, M. (2011). ALD Vacuum Technologies GmbH.

Hwa, Y., et al. (2013). "Modified SiO as a high performance anode for Li-ion batteries." Journal of Power Sources **222**(0): 129-134.

Hwang, B.-J., et al. (2009). "Template-free reverse micelle process for the synthesis of a rod-like LiFePO<sub>4</sub>/C composite cathode material for lithium batteries." Journal of Power Sources **194**(1): 515-519.

Jacky, R. (2013). "Microscopie électronique à balayage Principe et équipement." Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie base documentaire : TIB387DUO(ref. article : p865).

Jiao, Y., et al. (2011). "Siemens and siemens-like processes for producing photovoltaics: Energy payback time and lifetime carbon emissions." JOM **63**(1): 28-31.

Julien, C. M. and A. Mauger (2013). "Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: status and trends." Ionics **19**(7): 951-988.

Kakimoto, K. (2013). "Development of Crystal Growth Technique of Silicon by the Czochralski Method." Acta Physica Polonica A **124**(2): 227-230

Kelly, K. J., et al. (2002). Battery Usage and Thermal Performance of the Toyota Prius and Honda Insight during Chassis Dynamometer Testing. XVII. The Seventeenth Annual Battery Conference on Applications and Advances.

Khan, S. and M. Kushler (2013). Plug-in Electric Vehicles: Challenges and Opportunities, American Council for an Energy-Efficient Economy.

Kim, C. W., et al. (2005). "Synthesis of olivine  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials by mechanical alloying using iron(III) raw material." Journal of Power Sources **146**(1-2): 534-538.

Kim, D.-H. and J. Kim (2006). "Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  Nanoparticles in Polyol Medium and Their Electrochemical Properties." Electrochemical and Solid-State Letters **9**(9): A439-A442.

Kinoshita, K. and K. Zaghib (2002). "Negative electrodes for Li-ion batteries." Journal of Power Sources **110**(2): 416-423.

Konstantinov, K., et al. (2004). "New approach for synthesis of carbon-mixed  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials." Electrochimica Acta **50**(2-3): 421-426.

Kouprine, A., et al. (2007). "Kinetics of ultrafine coating of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles, suspended in non-thermal  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  plasma." Experimental Thermal and Fluid Science **31**(8): 1005-1019.

Kovalenko, I., et al. (2011). "A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries." Science **334**(6052): 75-79.

Li, H., et al. (1999). "A High Capacity Nano Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries." Electrochemical and Solid-State Letters **2**(11): 547-549.

Li, H., et al. (2000). "The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature." Solid State Ionics **135**(1-4): 181-191.

Li, J., et al. (2011). "Technical Challenges and Progress in Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition of Polysilicon." Chinese Journal of Chemical Engineering **19**(5): 747-753.

Linden, D. and T. B. Reddy (2001). Handbook of Batteries, McGraw-Hill Professional Publishing.

Liu, B., et al. (2012). "Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Low Temperature Performance of Li-Ion Batteries." Electrochemical and Solid-State Letters **15**(6): A77-A79.

Liu, G., et al. (2011). "Polymers with Tailored Electronic Structure for High Capacity Lithium Battery Electrodes." Advanced Materials **23**(40): 4679-4683.

Liu, X. H., et al. (2011). "Anisotropic Swelling and Fracture of Silicon Nanowires during Lithiation." Nano Letters **11**(8): 3312-3318.

Liu, X. H., et al. (2012). "Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation." ACS Nano **6**(2): 1522-1531.

Lu, C.-Z., et al. (2009). "Study of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials coated with high surface area carbon." Journal of Power Sources **189**(1): 155-162.

Mamiya, M., et al. (2001). "Preparation of fine silicon particles from amorphous silicon monoxide by the disproportionation reaction." Journal of Crystal Growth **229**(1-4): 457-461.

Maranchi, J. P., et al. (2006). "Interfacial Properties of the a-Si/Cu :Active-Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries." Journal of The Electrochemical Society **153**(6): A1246-A1253.

Masatomo, S., et al. (2013). "Effect of hydrogen radical on decomposition of chlorosilane source gases." Journal of Physics: Conference Series **441**(1): 012003.



Missbauer, L. (2011). PORSCHE en avance sur son temps. Sports et loisirs. **46**: 5-13.

Morita, T. and N. Takami (2006). "Nano Si Cluster-SiO<sub>x</sub>-C Composite Material as High-Capacity Anode Material for Rechargeable Lithium Batteries." Journal of The Electrochemical Society **153**(2): A425-A430.

Myung, S.-T., et al. (2004). "Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO<sub>4</sub>/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material." Electrochimica Acta **49**(24): 4213-4222.

Norbert, B. (1996). "Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X." Techniques de l'ingénieur(ref. article : p1080).

Obrovac, M. N., et al. (2007). "Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes." Journal of The Electrochemical Society **154**(9): A849-A855.

Okamoto, H. (2009). "Li-Si (Lithium-Silicon)." Journal of Phase Equilibria and Diffusion **30**(1): 118-119.

Orsini, F., et al. (1998). "In situ Scanning Electron Microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries." Journal of Power Sources **76**(1): 19-29.

Paine, C. (2006). Who Killed the Electric Car?, Sony Pictures Home Entertainment Incorporated.

Pandolfo, A. G. and A. F. Hollenkamp (2006). "Carbon properties and their role in supercapacitors." Journal of Power Sources **157**(1): 11-27.

Park, M., et al. (2010). "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries." Journal of Power Sources **195**(24): 7904-7929.

Porsche, F. (1900). Improvements in or relating to Electrically Driven Road Vehicles. **GB 190018099**.

Prosini, P. P. (2011). Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries: The Use of Environmentally Friendly Iron in Lithium Batteries, Springer London, Limited.

Proulx, P., et al. (1987). "Heating of powders in an r.f. inductively coupled plasma under dense loading conditions." Plasma Chemistry and Plasma Processing 7(1): 29-52.

Ragone, D. V. (1968). Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles, Society of Automotive Engineers.

Reddy, T. (2010). Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition, McGraw-hill.

Rost, H. J., et al. (2012). "Float zone (FZ) silicon: A potential material for advanced commercial solar cells?" Crystal Research and Technology 47(3): 273-278.

Rouquerol, J., et al. (2003). "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux." Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation base documentaire : TIB386DUO(ref. article : p1050).

Runyan, W. R. (2000). Silicon. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc.

Schei, A., et al. (1998). Production of High Silicon Alloys, Akademika Publishing.

Scoyer, J. B. B. H., et al. (2012). Submicron sized silicon powder with low oxygen content. Umicore. WO. **EP2011/060412**.

Smith, B. (2012). Chevrolet Volt Battery Incident Overview Report, DOT HS 811 573, National Highway Traffic Safety Administration.

Staudigl, R. (2013). Annual Press Conference for 2012, Wacker.

Sun, Y.-H., et al. (2013). "Purification of metallurgical-grade silicon via acid leaching, calcination and quenching before boron complexation." Hydrometallurgy 139(0): 64-72.

Tarascon, J. M. and M. Armand (2001). "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries." Nature **414**(6861): 359-367.

Thackeray, M. (2002). "Lithium-ion batteries: An unexpected conductor." Nat Mater **1**(2): 81-82.

Timminco (2008). Annual report 2008.

Ulldemolins, M., et al. (2012). "Investigation on the part played by the solid electrolyte interphase on the electrochemical performances of the silicon electrode for lithium-ion batteries." Journal of Power Sources **206**(0): 245-252.

USGS (2012). Metal Prices in the United States Through 2010.

Wang, G. X., et al. (2000). "Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre." Journal of Power Sources **88**(2): 278-281.

Wang, Y., et al. (2011). Will China's Vehicle Population Grow Even Faster than Forecasted? ACCESS, University of California Transportation Center. **41**: 29-37.

Waseda, Y., et al. (2011). X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems, Springer Berlin Heidelberg.

West, W. C., et al. (2011). "Implications of the first cycle irreversible capacity on cell balancing for  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Ni, Mn, Co}$ ) Li-ion cathodes." Journal of Power Sources **196**(22): 9696-9701.

Wilka, M. D., et al. (2012). "Influence of Anode/Cathode Balancing on Cycling Stability of Lithium Ion Cells." Meeting Abstracts **MA2012-02**(10): 844.

Winter, M. and R. J. Brodd (2004). "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?" Chemical Reviews **104**(10): 4245-4270.

Wu, H. and Y. Cui (2012). "Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries." Nano Today **7**(5): 414-429.

Xing, W., et al. (1997). "Pyrolyzed Polysiloxanes for Use as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries." Journal of The Electrochemical Society **144**(7): 2410-2416.

Xue, L., et al. (2010). "Three-dimensional porous Sn-Cu alloy anode for lithium-ion batteries." Electrochimica Acta **55**(24): 7310-7314.

Yang, H., et al. (2009). "Solvothelmal Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  Hierarchically Dumbbell-Like Microstructures by Nanoplate Self-Assembly and Their Application as a Cathode Material in Lithium-Ion Batteries." The Journal of Physical Chemistry C **113**(8): 3345-3351.

Yang, S., et al. (2001). "Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes." Electrochemistry Communications **3**(9): 505-508.

Yasuda, K. and T. Okabe (2010). "Solar-grade silicon production by metallothermic reduction." JOM **62**(12): 94-101.

Yoshio, M., et al. (2005). "Electrochemical behaviors of silicon based anode material." Journal of Power Sources **146**(1-2): 10-14.

Zaghib, K., et al. (1998). "Electrochemistry of Anodes in Solid-State Li-Ion Polymer Batteries." Journal of The Electrochemical Society **145**(9): 3135-3140.

Zaghib, K., et al. (2010). " $\text{LiFePO}_4$ : From molten ingot to nanoparticles with high-rate performance in Li-ion batteries." Journal of Power Sources **195**(24): 8280-8288.

Zaghib, K., et al. (2010). Batteries de type ion-lithium de haute sécurité à recharge rapide pour le transport terrestre et le stockage d'énergie. 21st World Energy Congress, Montréal.

Zaghib, K., et al. (2011). "Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications." Journal of Power Sources **196**(8): 3949-3954.

Zaghib, K., et al. (2003). "Expanded metal a novel anode for Li-ion polymer batteries." Journal of Power Sources **119-121**(0): 76-83.

Zaghib, K., et al. (2013). "Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends." Journal of Power Sources **232**(0): 357-369.

Zaghib, K., et al. (2013). "Advanced Electrodes for High Power Li-ion Batteries." Materials **6**(3): 1028-1049.

Zhang, W.-J. (2011). "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries." Journal of Power Sources **196**(1): 13-24.

Zhang, X.-W., et al. (2004). "Electrochemical performance of lithium ion battery, nano-silicon-based, disordered carbon composite anodes with different microstructures." Journal of Power Sources **125**(2): 206-213.

Zhang, Y., et al. (2009). "One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline  $\text{LiFePO}_4$ ." Electrochimica Acta **54**(11): 3206-3210.

Zhao, X.-m., et al. (2012). "Characterization of 17-4PH stainless steel powders produced by supersonic gas atomization." International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials **19**(1): 83-88.